EINFLÜSSE DES STOFFTRANSPORTS AUF GASREAKTIONEN AN PORÖSEN KATALYSATOREN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
GERHARDT HORN
aus
Dubkowitz

Saarbrücken 1968

1969

EINFLÜSSE DES STOFFTRANSPORTS

AUF GASREAKTIONEN AN PORÖSEN KATALYSATOREN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

GERHARDT HORN

aus

Dubkowitz

Saarbrücken 1968

UNIV.
LEIDEN.
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 14. März 1969

Der Dekan : Prof. Dr. H.- D. Dietze

Berichterstatter : Prof. Dr.- Ing. E. Blasius

Prof. Dr. N.G. Schmahl

Prof. Dr. G. Rienäcker

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Humboldt - Universität zu Berlin durchgeführt und am Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes vollendet.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Rienäcker, Berlin, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir jederzeit gewährte Hilfe.

Besonders danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. E. Blasius für die Förderung der Arbeit und für seine wohlwollende Unterstützung.

Für wertvolle Diskussionen und Hinweise bin ich auch Herrn Professor Dr. N.G. Schmahl zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542713_0016

Inhaltsverzeichnis

Seite

Verzeichnis der Abkürzungen 6

1 Einleitung und Aufgabenstellung 11

2 Literatur und theoretische Grundlagen 13

2.1 Theorie der Diffusionskinetik 13

2.1.1 Literatur über theoretische Arbeiten 14

2.1.2 Diffusionskinetik volumenbeständiger Reaktionen 1. Ordnung 16

2.1.2.1 Nutzungsgrad 17

2.1.2.2 Konzentrationsverteilung 19

2.1.2.3 Nutzungsgrad als Funktion der Katalysatorkennzahl 21

2.1.3 Diffusionskinetik bei Reaktionen 1. Ordnung mit Volumenänderung 24

2.1.3.1 Allgemeines 24

2.1.3.2 Konvektion und Mengenbilanz 25

2.1.3.3 Nutzungsgrad und Konzentrationsgradient 27

2.1.3.4 Nutzungsgrad und Strömungsfaktor 30

2.1.4 Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades 31

2.1.5 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten und des Nutzungsgrades 33

2.1.6 Temperaturabhängigkeit der Diffusion 36

2.1.7 Poröse Struktur und Diffusion 38

2.2 Literatur über experimentelle Arbeiten 41

2.3 Wahl und Grundlagen der Untersuchungsmethoden 46

2.3.1 Richtlinien zur Untersuchungsmethodik 47

Seite

2.3.2 Katalytischer N_2O - Zerfall an NiO 49

2.3.2.1 Allgemeines 49

2.3.2.2 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 50

2.3.3 Wassergaskonvertierung am Braunoxid-Kontakt 51

2.3.3.1 Allgemeines 52

2.3.3.2 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 53

2.3.3.3 Partialdrucke 55

2.3.4 BET-Methode zur Bestimmung von Oberflächen 57

2.3.5 Adsorptionsmethode zur Bestimmung der Porenverteilung 59

2.3.6 Durchströmungsmethode zur Bestimmung mittlerer Makroporenradien 61

2.3.6.1 Allgemeines 61

2.3.6.2 Strömungsgesetze und mittlerer Porenradius 62

2.3.6.3 Differenzdruck und Mengenstrom 65

3 Experimenteller Teil 67

3.1 N_2O - Zerfall an NiO - Preßkatalysatoren 67

3.1.1 Herstellung der Katalysatoren 68

3.1.2 Apparatives und Versuchsdurchführung 69

3.1.2.1 Kreislaufapparatur 69

3.1.2.2 Meßgase 72

3.1.2.3 Durchführung der Messungen 73

3.1.3 Ermittlung der RG - Konstanten 74

3.2 Wassergaskonvertierung am Braunoxid-Kontakt 76

3.2.1 Katalysatorgrößen 76

3.2.2 Apparatur zur Umsatzmessung 77

3.2.3 Durchführung der Messungen 80

3.2.4 Ermittlung der RG - Konstanten 81

Seite

3.3 Bestimmung der porösen Struktur 85

3.3.1 Bestimmung des Porenvolumens 85

3.3.2 Adsorptionsmessungen nach BET 86

3.3.3 Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der Porenverteilung 87

3.3.4 Bestimmung mittlerer Makroporenradien 90

4 Ergebnisse und Diskussion 93

4.1 Untersuchungen an NiO - Preßkatalysatoren 93

4.1.1 Katalytische Wirksamkeit 94

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten 96

4.1.3 Nutzungsgrad 98

4.1.3.1 Abhängigkeit des Nutzungsgrades vom Preßdruck bei verschiedenen Temperaturen 99

4.1.3.2 Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades 100

4.1.3.3 Abhängigkeit des Nutzungsgrades vom Gasdruck 102

4.1.4 Effektive Diffusionskoeffizienten 105

4.1.4.1 Abhängigkeit vom Gasdruck 107

4.1.4.2 Temperaturabhängigkeit 108

4.1.5 Äußere Diffusionshemmung 111

4.1.6 Poröse Struktur 113

4.1.6.1 Porenvolumen und Oberfläche 113

4.1.6.2 Mittlere Porenradien 114

4.1.6.3 Poröse Struktur und Diffusionskoeffizient 116

4.1.6.3.1 Labyrinth-Faktor 117

4.1.6.3.2 Effektiver Diffusionskoeffizient und mittlerer Porenradius 119

	Seite
4.2 Untersuchungen am Braunoxid-Kontakt	120
4.2.1 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten	120
4.2.2 Nutzungsgrad	124
4.2.2.1 Abhängigkeit von der Temperatur	124
4.2.2.2 Temperaturabhängigkeit in logarithmisch-hyperbolischer Darstellung	126
4.2.3 Effektive Diffusionskoeffizienten	127
4.2.4 Poröse Struktur des Braunoxid-Kontaktes	129
4.2.4.1 Porosität und Oberfläche	129
4.2.4.2 Mikroporensystem	130
4.2.4.3 Makroporensystem	131
5 Zusammenfassung	133
6 Anhang	
Anhang I : Meßwerte und RG - Konstanten des N_2O - Zerfalls an NiO - Preßkatalysatoren	136
Tab. 1a - 1g	136
Tab. 2a - 2g	140
Tab. 3a - 3d	144
Tab. 4a - 4d	150
Anhang II : Meßwerte und RG - Konstanten der Wassergaskonvertierung an Braunoxid-Kontakt	156
Tab. 1	156
Tab. 2	160
Tab. 3	164

Seite

Anhang III : Fehlerabschätzung 167

1. Fehlerabschätzung beim N_2O - Zerfall an NiO - Preßkatalysatoren 168

2. Fehlerabschätzung bei der Wassergas-konvertierung an Braunoxid-Kontakt 170

7 Literaturverzeichnis 172

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Konstante
AE	Aktivierungsenergie
a	CO_2 - Ausbeute
α	Konzentrationsgradient $(= m \frac{c}{c_g})$
B	Konstante
C	Konstante
c	Konzentration
$\bar{c}$	mittlere Konzentration
c'	Gleichgewichtskonzentration
c_o	Anfangskonzentration
c_g	Gesamtkonzentration
Cosh	hyperbolischer Kosinus
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_n	normaler Diffusionskoeffizient
D_O	Oberflächendiffusionskoeffizient
ϑ	Temperatur in ^oC
E_S	Sattelenergie
e	Basis der natürlichen Logarithmen
ε	Porosität
f_M	Oberflächenbedarf einer Adsorbatmolekel
G	Gewichtssumme
g	Gewicht

η	Nutzungsgrad
η_Z	Zähigkeit
K	Gleichgewichtskonstante
K100	NiO - Preßkatalysator gepreßt mit 100 kg/cm^2
K250	" " " " 250 kg/cm^2
K500	" " " " 500 kg/cm^2
K1000	" " " " 1000 kg/cm^2
K2000	" " " " 2000 kg/cm^2
K3000	" " " " 3000 kg/cm^2
K5000	" " " " 5000 kg/cm^2
K I	Braunoxid-Kontakt (Größe L = 0,95 cm; V = 0,76 cm^3)
K II	" (Größe L = 0,62 cm; V = 0,47 cm^3)
K III	" (Größe L = 0,33 cm; V = 0,26 cm^3)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RG - Konstante)
k'	RG - Konstante bezogen auf das Kreislaufvolumen
k *	RG - Konstante der Wassergas-Konvertierung (aus c)
k_{eff}	effektive RG - Konstante je cm^3 Katalysator-Volumen
$k_{eff}(P)$	effektive RG - Konstante/cm^3 Kat.Vol. bei verschiedenen Drucken P
k_v	wahre RG - Konstante je cm^3 Katalysator-Volumen
L	Länge des zylinderförmigen Katalysators
l	Länge der Kapillaren
lg	dekadischer Logarithmus
ln	natürlicher Logarithmus
λ	mittlere freie Weglänge
m	Volumenfaktor bei Gasreaktionen mit Molzahländerung

N	Anzahl der Moleküle
N_L	LOSCHMIDTsche Zahl
n	Molzahl
$\dot{n}$	zeitliche Änderung der Molzahl
$\dot{n}_k$	zeitliche Änderung von n durch KNUDSEN-Strömung
$\dot{n}_O$	zeitliche Änderung von n durch Oberflächengleitung
$\dot{n}_P$	zeitliche Änderung von n durch POISEUILLE-Strömung
O	innere Oberfläche
P	Gasdruck (Gesamtdruck)
p	Partialdruck
p'	Partialdruck am Gleichgewicht
P_{CO_2}	Partialdruck des CO_2 im getrockneten Gasgemisch
$\bar{p}$	mittlerer Gasdruck
p_o	Anfangsdruck
p_o	Sättigungsdruck
Δp	Druckdifferenz
π	LUDOLFsche Zahl
Q	Aktivierungsenergie (AE)
Q_{ads}	Adsorptionsenergie
Q_D	Aktivierungsenergie der Diffusion
Q_{eff}	effektive Aktivierungsenergie
Q_o	normale Aktivierungsenergie
q	Querschnitt
q_x	Querschnitt an der Stelle x
R	allgemeine Gaskonstante

RG	Reaktionsgeschwindigkeit
r	Porenradius
$\bar{r}$	mittlerer Porenradius
r_{mi}	Mikroporenradius
r_{ma}	Makroporenradius
ϱ	Dichte
ϱ_s	scheinbare Dichte
ϱ_w	wahre Dichte
σ	Oberflächenspannung
Sinh	hyperbolischer Sinus
T	absolute Temperatur
Tgh	hyperbolischer Tangens
t	Zeit
τ	Halbwertszeit, Verweilzeit
U	Strömungsgeschwindigkeit am Katalysator
u	Strömungsgeschwindigkeit am Strömungsmesser
u	Variable (= ln (1 + α)
V	Molvolumen
V_K	Katalysatorvolumen
V_p	Porenvolumen
V_{ma}	Makroporenvolumen
V_{mi}	Mikroporenvolumen
V_{Py}	Pyknometervolumen
V_w	spezifisches (wahres) Volumen
v	Gasvolumen

v_a	adsorbiertes Gasvolumen
v_m	Adsorbatvolumen der monomolekularen Adsorptionsschicht
v_S	Adsorbatvolumen bei Sättigung
φ	Katalysatorkennzahl, Benetzungswinkel
w	lineare Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{w}$	mittlere Molekulargeschwindigkeit
x	Bruchteil umgesetzter Mole, Ortskoordinate
χ	Labyrinth-Faktor
ψ	Strömungsfaktor
Z	Anzahl der Kapillaren

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Gasreaktionen werden in der Technik und im Labor häufig an porösen Katalysatoren durchgeführt.

Für die Nutzung der inneren Katalysatoroberfläche ist der im Porensystem stattfindende Stofftransport von entscheidender Bedeutung. Volle Nutzung der zugänglichen inneren Oberfläche setzt voraus, daß der Stofftransport in den Poren mindestens mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft, wie die an den Porenwandungen stattfindende chemische Reaktion.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so tritt im Inneren des Katalysators Konzentrationsverarmung der Reaktanten auf, und der Stofftransport wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Gesamtvorganges. In diesem durch die "Diffusionskinetik" gekennzeichneten Bereich wird daher die reaktionskinetisch maximale Umsatzgeschwindigkeit nicht erreicht. Die Diffusionseinflüsse verursachen eine Erniedrigung der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie. Außerdem kommt es zur Veränderung der Reaktionsordnung.

Bei stofflich gleicher Katalysatorsubstanz kann der Einfluß des Stofftransports auf das Reaktionsgeschehen verschieden sein, wenn sich die Katalysatoren bezüglich des Poren-

systems beträchtlich unterscheiden. Die Art des Porensystems bestimmt unter den herrschenden Bedingungen, Druck, Temperatur und Reaktionstyp den in ihm stattfindenden Stofftransport.

Für die Beurteilung der Diffusionseinflüsse in porösen Katalysatoren sind neben der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und deren Temperatur- und Druckabhängigkeit, Ermittlungen der Porenstruktur, sowie der effektiven Diffusionskoeffizienten erforderlich.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin, experimentelles Untersuchungsmaterial zur Anwendung und Überprüfung der theoretischen Aussagen der "Diffusionskinetik" beizutragen. Außerdem können diese Untersuchungen zur Abschätzung ähnlicher Fälle dienen und Hinweise für die optimale Nutzung poröser Katalysatoren liefern.

In Fortsetzung einer früheren Untersuchung [1] wird als Modell eine Gasreaktion, die unter Molzahlvergrößerung an einem makroporösen Katalysator abläuft, der N_2O - Zerfall an verschieden stark gepreßten NiO - Katalysatoren gewählt.

Als praktisches Beispiel werden Untersuchungen über den Einfluß der Diffusion auf die technisch wichtige Wassergaskonvertierung an einem "Braunoxid-Kontakt" durchgeführt.

2 LITERATUR UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Veröffentlichungen über Diffusionserscheinungen an porösen Katalysatoren lassen sich allgemein in theoretische und experimentelle Beiträge gliedern.

Nach einem Überblick über die theoretischen Arbeiten wird die Theorie der Diffusionskinetik, die auf die vorliegenden Untersuchungen angewendet werden soll, zusammenhängend wiedergegeben.

Im zweiten Teil dieses Kapitels sind die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen über Diffusionserscheinungen an porösen Katalysatoren zusammengefaßt.

Der dritte Teil enthält die theoretischen Grundlagen der zur Anwendung kommenden experimentellen Methoden.

2.1 Theorie der Diffusionskinetik

Die Theorie der Diffusionskinetik geht im wesentlichen von dem Verhältnis der Stofftransportgeschwindigkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit im Inneren poröser Katalysatoren aus.

Sie liefert mit Hilfe charakteristischer Größen quantitative Beziehungen, die die Diffusionseinflüsse unter Berücksichtigung der speziellen Reaktionsbedingungen beschreiben.

2.1.1 Literatur über theoretische Arbeiten

In den älteren theoretischen Betrachtungen werden die wesentlichen Zusammenhänge zwischen dem Grad der Nutzung der inneren Oberfläche (Nutzungsgrad η) und einer für den Katalysator charakteristischen Größe (Katalysatorkennzahl φ) gegeben [2)-5)].

Durch wesentliche Beiträge wurde in der Folgezeit die Theorie weiter ausgebaut [6)-12)].

In einigen theoretischen Betrachtungen wurde besonders der Einfluß der Katalysatorgestalt berücksichtigt [10)13)-16)]. Der Nutzungsgrad von Katalysatorkugeln liegt danach stets niedriger als der zylinder- oder plattenförmiger Katalysatoren[14)]. Bei gleichem φ - Wert beträgt dieser Unterschied bis zu 34 % [13)].

Die in porösen Katalysatoren auftretenden Stofftransportarten, KNUDSENsche Diffusion [8)17)18)], normale Gasdiffusion [6)8)9)15)], Oberflächendiffusion [8)9)19)20)] und die hydrodynamische Gasströmung [6)9)21)-23)] finden entsprechend ihres erheblichen Einflusses in der Theorie besondere Berücksichtigung.

In uneinheitlichen Porensystemen ist mit dem gleichzeitigen Auftreten von zwei oder mehreren Stofftransportarten zu rechnen [9)24)-27)].

Bei der Betrachtung von Porensystemen, die aus Mikro- und Makroporen bestehen, ergab sich, daß in Katalysatoren großer Dichte die Mikroporen und in Katalysatoren geringer Dichte die Makroporen den Stofftransport bestimmen [26)]. Der durchschnittliche Nutzungsgrad derartiger Katalysatoren läßt sich in zwei Faktoren, die dem Makro- bzw. Mikroporensystem zugeordnet werden, zerlegen.[27)]

Eine Erweiterung der Theorie liefert die Betrachtung isothermer und nicht isothermer [15)28)29)], sowie reversibler und irreversibler [30)31)] Reaktionen. Vergleiche unter gleichen Voraussetzungen ergeben, daß die Diffusionshemmung bei reversiblen Reaktionen stets einen stärkeren Einfluß nimmt als bei irreversiblen [31)].

Unter den Bedingungen der Diffusionshemmung ist auch mit Veränderung der Reaktionsordnung zu rechnen [8)9)15)32)]. Damit im Zusammenhang stehen Diffusionseinflüsse auf komplexe Reaktionen, wie zum Beispiel Prallel- oder Folgereaktionen, bzw. Reaktionen mit mehreren Reaktionsteilnehmer, die in ihrer Selektivität verändert werden [15)33)-36)].

Schließlich ist bei porösen Katalysatoren mit einem spezifischen Verhalten gegenüber Katalysatorgiften zu rechnen [8)15)37)].

2.1.2 Diffusionskinetik volumenbeständiger Reaktionen 1. Ordnung

Findet eine chemische Umsetzung an einem porösen Katalysatorkörper statt, so kann infolge eines Konzentrationsgefälles in seinem Inneren die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Entfernung von der äußeren Katalysatoroberfläche abnehmen.

Zur Vereinfachung wird zunächst nur eindimensionales Konzentrationsgefälle betrachtet.

In einem bestimmten Katalysatorquerschnitt mit der Entfernung x von der äußeren Oberfläche beträgt der chemische Umsatz je Zeit- und Volumeneinheit :

$$\frac{d\dot{n}}{dx} = k_v \cdot c_{(x)} \qquad [\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \qquad (1)$$

x = Ortskoordinate

k_v = RG - Konstante je cm^3 des porösen Katalysatorvolumens bei voller Nutzung der inneren Oberfläche

$\dot{n}$ = zeitliche Änderung der Molzahl des Reaktanten

Im gesamten Katalysatorkörper werden dann pro Zeiteinheit umgesetzt:

$$\dot{n} \cdot q = k_v \int_{x=0}^{x=L} c_{(x)} \cdot d\,x \cdot q = k_v \cdot \bar{c} \cdot L \cdot q \quad [\text{Mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2)$$

$\bar{c}$ = mittlere Konzentration im Katalysator
L = Länge des Katalysators
q = Katalysatorquerschnitt

Die geschwindigkeitsbestimmende Konzentration $\bar{c}$ im Inneren ist infolge von Diffusionshemmungen niedriger als c_o im äußeren Gasraum.

Bei Abwesenheit umsatzhemmender Diffusionseinflüsse, also bei voller Katalysatornutzung, gilt für die Umsatzgeschwindigkeit im gesamten Katalysator :

$$\dot{n}_{max} \cdot q = k_v \cdot c_o \cdot L \cdot q \quad [\text{Mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3)$$

c_o = äußere Gaskonzentration

2.1.2.1 Nutzungsgrad

Bezieht man die diffusionsgehemmte Umsatzgeschwindigkeit in Gl.(2) auf die maximale in Gl. (3), so erhält man den

Nutzungs- oder Wirkungsgrad des betrachteten Katalysators:

$$\eta \equiv \frac{\dot{n}}{\dot{n}_{max}} = \frac{\bar{c}}{c_o} \qquad (4)$$

In Gl. (2) läßt sich die unbekannte mittlere Konzentration $\bar{c}$ durch die meßbare Außenkonzentration c_o ersetzen, wenn an Stelle der wahren RG - Konstanten k_v eine durchschnittliche effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff}, eingeführt wird :

$$\dot{n} \cdot q = k_{eff} \cdot c_o \cdot L \cdot q \qquad [Mol \cdot s^{-1}] \qquad (5)$$

Für den Nutzungsgrad erhält man dann :

$$\eta \equiv \frac{k_{eff}}{k_v} \qquad (6)$$

Diese Definition ist deshalb besonders vorteilhaft, da hier der Nutzungsgrad durch das Verhältnis von zwei experimentell bestimmbaren RG - Konstanten ausgedrückt wird.

Zur Ermittlung des Nutzungsgrades sind lediglich Umsatzmessungen an zwei gleichartigen Katalysatorkörpern unterschiedlicher Größe erforderlich :

k_v erhält man an einem Katalysator genügend kleiner Schichtdicke L, in dem auf Grund der kurzen Diffusionswege noch keine Umsatzhemmung durch Stofftransport auftritt.

k_{eff} ergibt sich an einem größeren Katalysatorkörper, in dessen Inneren der Umsatz durch den geschwindigkeitsbestimmenden Stofftransport herabgesetzt wird.

2.1.2.2 Konzentrationsverteilung

Zur Untersuchung der Konzentrationsverteilung im Inneren des Katalysators verknüpft man durch Aufstellen der Mengenbilanz in cm^3 porösen Kontaktgefüges den chemischen Umsatz mit dem Stofftransport.

Für eine volumenbeständige Reaktion gilt allgemein die Mengenbilanz :

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{Diff} + \left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{Rk} = 0 \qquad (7)$$

Diese Beziehung bringt zum Ausdruck, daß in der Zeiteinheit im Katalysatorinneren maximal nur soviel Mole n_1 des Stoffes 1 reagieren können, wie durch Diffusion in ihn gelangt sind.

Bei einer volumenbeständigen Reaktion 1. Ordnung kann der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} im porösen Gefüge als unabhängig von der Ortskoordinate angesehen werden. Es gilt daher die Differentialgleichung :

$$D_{eff}\frac{d^2c}{dx^2} = k_v \cdot c \qquad [Mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}] \qquad (8)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erfordert die Aufstellung der Randbedingungen. Hierzu betrachtet man einen Zylinder des Katalysators mit dem Querschnitt $q = 1\ cm^2$ und der Länge L. Vor der Stirnfläche des Katalysatorzylinders ($x = 0$), die als einzige Fläche den Reaktionsteilnehmern zugänglich sein soll, beträgt die Konzentration der Ausgangsstoffe c_o. Am entgegengesetzten Ende, bei $x = L$, gilt $dc/dx = 0$.

Mit diesen Randbedingungen ergibt sich für Gl. (8) folgende Lösung :

$$\frac{c(x)}{c_o} = \frac{e^{\varphi(1-\frac{X}{L})} + e^{-\varphi(1-\frac{X}{L})}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}} = \frac{\text{Cosh}\ \varphi\,(1-\frac{X}{L})}{\text{Cosh}\ \varphi} \qquad (9)$$

$$\varphi = L\sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}} \quad \text{("Katalysatorkennzahl")} \qquad (10)$$

Der neu eingeführte Modulus φ ist durch charakteristische Größen des Katalysators (L = Länge, D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient und k_v = wahre RG - Konstante) gegeben. Er wird deshalb als Katalysatorkennzahl bezeichnet.

Die Konzentrationsverteilung im Katalysatorinneren ergibt sich nach Gl. (9) als Hyperbelfunktion der Katalysatorkennzahl.

2.1.2.3 Nutzungsgrad als Funktion der Katalysatorkennzahl

Der chemische Umsatz im gesamten Katalysatorkörper (Gl.(2)) kann auch als das Integral über die Konzentrationsverteilung formuliert werden :

$$\dot{n} \cdot q = k_v \cdot c_o \cdot q \int_{x=0}^{x=L} \frac{c(x)}{c_o} \cdot dx \qquad (11)$$

Entsprechend der Definition des Nutzungsgrades (s. Gl.(4)) erhält man nach Division von Gl. (11) durch den maximalen Umsatz (Gl. (3)) :

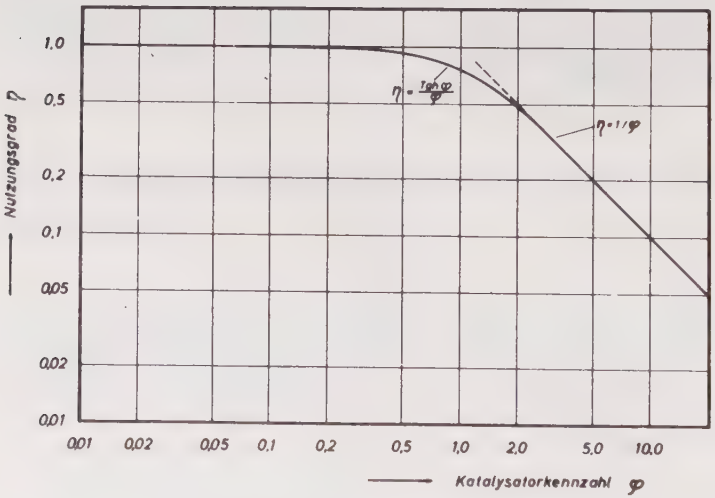
$$\eta = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} \frac{c(x)}{c_o} \cdot dx \qquad (12)$$

Nach Einsetzen des Ausdrucks der Konzentrationsverteilung (Gl. (9)) ergibt die Integration von Gl.(12) :

$$\eta = \frac{\mathrm{Tgh}\,\varphi}{\varphi} \qquad (13)$$

Nach Gl. (13) ist der Nutzungsgrad lediglich eine Funktion der Katalysatorkennzahl.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Nutzungsgrades von der Katalysatorkennzahl in doppeltlogarithmischer Auftragung wiedergegeben :



Abhängigkeit des Nutzungsgrades η von der Katalysatorkennzahl φ für raumbeständige Gasreaktionen erster Ordnung

Abb. 1

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, ergibt sich bei $\varphi \leqq 0{,}175$ für den Nutzungsgrad der Wert $\eta \geqq 0{,}99$. In diesem Bereich ist also volle Nutzung des Katalysators gewährleistet. Mit steigenden φ - Werten sinkt der Nutzungsgrad.

Für $\varphi \geqq 3$ erhält man $\eta \leqq 0{,}375$.

In diesem Bereich wird $Tgh \cong 1$; dadurch vereinfacht sich Gl. (13) :

$$\eta = \frac{1}{\varphi} \qquad (14)$$

Mit Gl. (10) erhält man dann :

$$\eta = \frac{1}{L}\sqrt{\frac{D_{eff}}{k_v}} \qquad (15)$$

Im Bereich von $\eta \leqq 0{,}375$, in dem also 37,5 % und weniger der inneren Oberfläche genutzt werden, verhält sich η umgekehrt proportional φ .

Die Beziehungen (13) bzw. (14) und (15) sind nicht nur für den Fall des eindimensionalen Konzentrationsgefälles gültig, sondern beschreiben bei volumenbeständigen Reaktionen auch die in der Praxis auftretenden 3-dimensionalen Verhältnisse richtig.

Für Reaktionen mit Volumenänderung sind diese Beziehungen nur dann anwendbar, wenn der Stofftransport im porösen Gefüge durch KNUDSENsche Molekularströmung erfolgt [8].

2.1.3 Diffusionskinetik bei Reaktionen 1. Ordnung mit Volumenänderung

In diesem Kapitel werden im wesentlichen die von WICKE [6] entwickelten theoretischen Beziehungen der Diffusionskinetik für den Fall einer Reaktion 1. Ordnung, die unter Volumenveränderung verläuft, wiedergegeben.

Sie dienen in der vorliegenden Arbeit speziell zur Auswertung der Modelluntersuchungen an makroporösen NiO - Katalysatoren, an denen der unter Volumenvermehrung verlaufende N_2O-Zerfall durchgeführt wurde.

2.1.3.1 Allgemeines

Bei Reaktionen mit Volumenänderung kann im porösen Gefüge zusätzlich zur Diffusion hydrodynamische Gasströmung auftreten.

Im speziellen Fall einer Reaktion, die unter Volumenvermehrung verläuft, erfolgt diese Strömung im Katalysatorkörper

von innen nach außen. Sie ist dem Transport der Reaktionsteilnehmer ins Katalysatorinnere entgegengesetzt und verursacht daher eine zusätzliche Diffusionshemmung.

Die Konvektion kann nur dann unberücksichtigt bleiben, wenn unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in den Poren KNUDSENsche Molekularströmung stattfindet [8], oder die Reaktion in Gegenwart eines großen Überschusses an inertem Fremdgas durchgeführt wird [6][9].

Unter den Bedingungen der KNUDSENschen Molekularströmung ist der Strömungswiderstand im Porengefüge so groß, daß ein Druckgefälle innerhalb des Katalysators keine Konvektion hervorruft.

Im zweiten Fall, bei großem Fremdgasüberschuß, ist infolge der starken Verdünnung die durch Konvektion nach außen transportierte Menge des Reaktionsgases gering und daher zu vernachlässigen.

2.1.3.2 Konvektion und Mengenbilanz

Die Konvektion wird in den theoretischen Betrachtungen dadurch berücksichtigt, indem man sie zunächst in die Mengenbilanz der Reaktionsteilnehmer einbezieht.

Die allgemeine Formulierung der Mengenbilanz des Reaktionsteilnehmers 1 lautet dann an Stelle von Gl. (7) :

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{Diff} + \left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{Konv} + \left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{Rk} = 0$$

Mit den entsprechenden Ausdrücken für die Differentialquotienten erhält man daraus wieder bei eindimensionalem Konzentrationsgefälle :

$$D_{eff} \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{d\,(w \cdot c)}{dx} - k_v \cdot c = 0 \qquad [Mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}] \quad (16)$$

w = lineare Strömungsgeschwindigkeit $[cm \cdot s^{-1}]$
D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient $[cm^2 \cdot s^{-1}]$
beide bezogen auf 1 cm^2 Katalysatorquerschnitt.

Außer der Bilanz der Reaktionsteilnehmer muß die Gesamtbilanz, einschließlich die der Fremdgase, berücksichtigt werden. Das erfolgt zweckmäßig mit Hilfe der hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung in folgender Form :

$$\frac{d(w \cdot c_g)}{dx} = m \cdot k_v \cdot c \qquad [Mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}] \quad (17)$$

c_g = Gesamtkonzentration $[Mol \cdot cm^{-3}]$
$w \cdot c_g$ = Mengengeschwindigkeit je Querschnittseinheit des porösen Katalysators $[Mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}]$
m = $\frac{\text{Endvolumen - Anfangsvolumen}}{\text{Anfangsvolumen}}$ ≡ "Volumenfaktor"

Für Reaktionen mit Volumenverminderung nimmt m negative Werte an.

Zur Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit w wird $k_v \cdot c$ aus Gl. (17) in Gl. (16) eingesetzt. Nach einmaliger Integration erhält man :

$$D_{eff} \cdot \frac{dc}{dx} = (c + \frac{c_g}{m}) \cdot w \qquad [Mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}] \qquad (18)$$

Auf der linken Seite der Gl. (18) steht der Diffusionstransport des Ausgangsstoffes durch einen beliebigen Querschnitt $q_{(x)}$ in das Innere des porösen Katalysators. Er ist gleich der Summe aus nicht umgesetzter Menge Ausgangsstoff ($w \cdot c$), welche infolge der Konvektion durch diesen Querschnitt wieder nach außen befördert wird, und der $\frac{1}{m}$ - fachen Gesamtvolumengeschwindigkeit ($w \cdot c_g$).

2.1.3.3 Nutzungsgrad und Konzentrationsgradient

Der chemische Umsatz in der Kontaktschicht von x = O bis x = L beträgt je Querschnittseinheit, wenn auf den Eingangsquerschnitt bei x = O bezogen wird :

$$\dot{n} = D_{eff} \left(\frac{dc}{dx}\right)_o - w_o \cdot c_o \qquad [Mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}] \qquad (19)$$

Setzt man für w_o den Ausdruck aus Gl. (18) ein und dividiert durch den Maximalumsatz je Querschnittseinheit, $\dot{n}_{max} = k_v \cdot c_o \cdot L$ (Gl. (3)), so ergibt sich für den Nutzungsgrad :

$$\eta = \frac{\dot{n}}{\dot{n}_{max}} = \frac{D_{eff}}{k_v \cdot L} \cdot \frac{1}{\alpha_o (\alpha_o + 1)} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_o \qquad (20)$$

$$\alpha_o = m \frac{c_o}{c_g} \text{ ; bzw. allgemein } \alpha = m \frac{c}{c_g} .$$

In Gl. (20) ist der neu eingeführte Konzentrationsgradient $\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_o$ zu bestimmen. Zu diesem Zweck formt man Gl. (18) unter Einführung einer neuen Variablen $u = \ln (1 + \alpha)$ um:

$$w = D_{eff} \cdot \frac{du}{dx} \qquad [cm \cdot s^{-1}]$$

Nach Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl. (17) ergibt sich für u die Differentialgleichung :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{k_v}{D_{eff}} (e^u - 1)$$

Multiplikation mit $\frac{du}{dx}$ und Umformung liefert :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{du}{dx}\right)^2 = \frac{k_v}{D_{eff}} \cdot \frac{d\,(e^u - u)}{dx}$$

An der Stelle x = L wird $\frac{du}{dx} = 0$, da hier w = 0.
Durch Integration von L bis x erhält man nun :

$$\left(\frac{du}{dx}\right)^2 = \frac{2\,k_v}{D_{eff}} \left[e^u - u \right]_L^x$$

Hieraus ergibt sich für den Konzentrationsgradienten:

$$\frac{d\alpha}{dx} = \sqrt{\frac{2\,k_v}{D_{eff}}} \cdot (1 + \alpha) \cdot \left(\alpha - \alpha_L - \ln \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha_L}\right)^{1/2}$$

Dieser Ausdruck läßt sich nicht weiter geschlossen integrieren. Die Integration ist auch nicht erforderlich, wenn der Nutzungsgrad $\eta \leqq 0{,}375$ beträgt und damit in der untersten Katalysatorschicht x = L die Konzentration c_L bzw. α_L zu vernachlässigen ist.

Für den Konzentrationsgradienten im Eingangsquerschnitt x = 0 erhält man dann :

$$\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_o = \sqrt{\frac{2\,k_v}{D_{eff}}\,(1 + \alpha_o)} \cdot \sqrt{\alpha_o - \ln\,(1 + \alpha_o)} \qquad (21)$$

2.1.3.4 Nutzungsgrad und Strömungsfaktor

Einsetzen von Gl. (21) in Gl. (20) ergibt unter Einführung der neuen Größe

$$\Psi_{(\alpha_o)} = \frac{\sqrt{2}}{\alpha_o} \cdot \sqrt{\alpha_o - \ln(1 + \alpha_o)} \qquad (22)$$

nun für den Nutzungsgrad :

$$\eta = \frac{1}{\varphi} \cdot \Psi_{(\alpha_o)} \qquad (23)$$

Wie im Fall einer volumenbeständigen Reaktion ist hier $\varphi = L\sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}}$. Die Größe $\Psi_{(\alpha_o)}$ beschreibt den Einfluß, den die Volumenänderung und die daraus resultierende Strömung auf den Nutzungsgrad ausüben. WICKE bezeichnet $\Psi_{(\alpha_o)}$ deshalb als Strömungsfaktor.

Die Beziehung $\eta = \frac{1}{\varphi} \cdot \Psi_{(\alpha_o)}$ gilt für $\eta = 0{,}375$ mit der Genauigkeit $\cong 1\ \%$.

Da bei Reaktionen mit Volumenvermehrung die m - Faktoren positive Werte aufweisen, erhält man nach $\alpha_o = m \cdot \frac{c_o}{c_g}$ stets $\alpha_o > 0$ und damit $\Psi_{(\alpha_o)} < 1$. Das bedeutet aber, daß der Nutzungsgrad gegenüber dem volumenbeständigen Fall herabgesetzt wird.

Nähert sich α dem Wert $\alpha = 0$, so geht ψ gegen 1. Realisiert werden diese Bedingungen im volumenbeständigen Fall, in dem $m = 0$ ist, beziehungsweise, wenn $c_g \gg c_c$ und damit $\frac{c_o}{c_g} \approx 0$ wird.

Ändert man also das Verhältnis c_o/c_g durch Zugabe von inertem Fremdgas, so verschwindet infolge Verdünnung ($\frac{c_o}{c_g} \longrightarrow 0$) allmählich der Einfluß der Konvektion. Zugleich wird als Folge der Druckzunahme die Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt (Kap. 2.1.4).

Bei einem großen Überschuß an inertem Fremdgas stellen sich also "quasi volumenbeständige" Reaktionsbedingungen ein, so daß die hierfür gültigen Beziehungen (Gl. (14) und Gl. (15)) zur Errechnung effektiver Diffusionskoeffizienten benutzt werden können.

2.1.4 Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades

In der kinetischen Gastheorie wird für den normalen Gasdiffusionskoeffizienten D_n folgende Beziehung angegeben :

$$D_n = \frac{1}{3} \bar{w} \cdot \lambda$$

$\bar{w}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit
λ = mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln

Der Diffusionskoeffizient läßt sich auch aus praktischen Größen errechnen :

$$D_n = \frac{\eta_Z}{\varrho} \qquad (24)$$

η_Z = Zähigkeit des Gases

ϱ = Dichte des Gases

Streng genommen gelten diese Beziehungen nur, wenn die diffundierenden Gase gleiche mittlere freie Weglänge λ aufweisen.

Entsprechend der Druckabhängigkeit der mittleren freien Weglänge ($\lambda \sim \frac{1}{p}$) ist der normale Gasdiffusionskoeffizient ebenfalls umgekehrt proportional dem Gasdruck P :

$$D_n = \text{const.} \cdot \frac{1}{p} \qquad (25)$$

Für diffusionsgehemmte Reaktionen in porösen Systemen ergibt sich daher bei steigendem Gasdruck gemäß $\varphi = L\sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}}$ (Gl. (10)) eine Erhöhung der Katalysatorkennzahl φ. Nach $\eta = \frac{Tgh\,\varphi}{\varphi}$ (Gl. (13)) wird dann der Nutzungsgrad erniedrigt.

Die Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades kann unter Berücksichtigung dieser Beziehungen im Falle volumenbeständiger Bedingungen in der folgenden Form beschrieben werden:

$$\eta = \text{const.} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}} \qquad (26)$$

2.1.5 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten und des Nutzungsgrades

Für die Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten gilt allgemein :

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (27)$$

Die Aktivierungsenergie Q wird allgemein aus der Steigerung der ARRHENIUS-Geraden ermittelt, die man durch Auftragen der RG - Konstanten in Form ihrer Logarithmen gegen die reziproke Temperatur entsprechend folgender Beziehung erhält :

$$\frac{d \lg k}{d (1/T)} = - \frac{Q}{2{,}303\ R} \qquad (28)$$

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der diffusionsgehemmten RG - Konstanten k_{eff} und des Nutzungsgrades

werden zunächst Gl. (6) und Gl. (13) zusammengefaßt :

$$k_{eff} = k_v \cdot \frac{Tgh\ \varphi}{\varphi}$$

Logarithmieren und Bildung der Differentialquotienten nach T ergibt :

$$\frac{d\ ln\ k_{eff}}{dT} = \frac{d\ ln\ k_v}{dT} + \frac{d\ ln\ (Tgh\ \varphi)}{dT} - \frac{d\ ln\ \varphi}{dT}$$

Die Durchrechnung erfolgt nach Einsetzen des Ausdrucks für φ (Gl. (10)) und unter Benutzung der differentierten Gl. (27) in der Form :

$$\frac{d\ ln\ k_{v(eff)}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Die im Experiment sich ergebende, effektive Aktivierungsenergie wird dann eine Funktion der Katalysatorkennzahl φ :

$$Q_{eff} = \frac{Q_o + Q_D}{2} + \frac{(Q_o - Q_D)\varphi}{Sinh\ 2\ \varphi} \qquad (29)$$

Q_{eff} = experimenteller (effektiver) Temperaturexponent (scheinbare Aktivierungsenergie)

Q_o = Aktivierungsenergie der RG bei Abwesenheit von Diffusionseinflüssen

Q_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

Für kleine φ-Werte (z.B.: Katalysatorschicht L und RG - Konstante k_v klein, D_{eff} groß) nähert sich der Quotient $\frac{\varphi}{\text{Sinh } 2\varphi}$ in Gl. (29) dem Wert $\frac{1}{2}$. Man erhält dann $Q_{eff} = Q_o$, die tatsächliche Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion.

Bei großen φ - Werten wird dagegen der zweite Summand der Gl. (29) praktisch gleich Null. Hier ergibt sich für Q_{eff} die halbe Summe aus den Aktivierungsenergien der katalysierten Reaktion Q_o und der Diffusion Q_D.

Auf Grund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der chemischen RG, die stark exponentiell mit der Temperatur wächst (Gl. (27)), und der Gasdiffusion, die nur schwach ansteigt (Kap. 2.1.6), bleibt die Diffusionsgeschwindigkeit im Bereich hoher Temperaturen hinter der kinetisch maximalen RG zurück. Die Diffusion wird dann zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Gesamtvorganges.

Im Kontaktinneren tritt daher steigend mit der Temperatur Konzentrationsverarmung an Reaktanten auf. Die Reaktion zieht sich infolgedessen immer mehr auf die äußeren Katalysatorbezirke zurück.

Im Bereich starker Diffusionshemmung nimmt der Nutzungsgrad nach Gl. (29) mit ca. $Q_o/2$ ab. Für den Temperaturanstieg der Umsatzgeschwindigkeit bleibt dann nur noch $\sim Q_o/2$ übrig.

Die experimentelle AE kann schließlich bei weiterer Zunahme der Diffusionshemmung bis auf die eines reinen Diffusionsvorganges absinken. Dieser Bereich wird jedoch von Gl. (29) nicht mehr erfaßt.

Der Stofftransport an der Grenzfläche Katalysator - Gasraum wird hier zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Umsatzgeschwindigkeit wächst dann bei steigender Temperatur nur noch mit der AE des Stofftransportes in dieser Grenzschicht.

2.1.6 Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird allgemein durch folgende Exponentialfunktion beschrieben :

$$D = D_o \cdot e^{-\frac{Q_D}{RT}} \qquad (30)$$

D = Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T
D_o = Konstante
Q_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

Für die Temperaturabhängigkeit speziell der Gasdiffusion dient zum praktischen Gebrauch meist die Potenzfunktion:

$$D = D_o \left(\frac{T}{T_o} \right)^n$$

beziehungsweise :

$$D = \text{const.} \cdot T^n \qquad (31)$$

Im Falle normaler Gasdiffusion beträgt der Exponent $n \approx 1{,}5 - 2$. Liegt dagegen KNUDSENsche Diffusion vor, so ist $n = 0{,}5$.

Die Oberflächendiffusion zeigt dagegen eine wesentlich kompliziertere Temperaturabhängigkeit. Hier ist zu berücksichtigen, daß der Stofftransport innerhalb der Adsorptionsschicht verläuft. Häufig zeigen Gasadsorptionsschichten flüssigkeitsähnliches Verhalten und vermögen zweidimensional zu "fließen" [38)39)]. Es können jedoch nur solche Moleküle innerhalb der Adsorptionsschicht wandern, die eine bestimmte Sattelenergie besitzen, um die Potentialschwellen zwischen den Adsorptionsfeldern oder - Zentren zu überwinden.

Für die Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten D_O ist vorwiegend die mittlere Sattelenergie E_S maßgeblich [19)]:

$$D_O = \frac{f_{(T)}}{B} \cdot e^{\frac{Q_{ads} - E_s}{RT}}$$

B	=	Verhältnis zwischen Oberflächen- und Gaskonzentration (temperaturabhängig)
$f_{(T)}$	=	statistischer Faktor, der als Temperaturfunktion schätzungsweise mit $T^o - T^2$ geht
E_S	=	mittlere Sattelenergie
Q_{ads}	=	Adsorptionswärme

Mit steigender Temperatur nimmt die mittlere Sattelenergie E_S zu. Für den Fall, daß Q_{ads} bei steigender Temperatur abnimmt [83], gleichen sich Q_{ads} und E_S allmählich einander an. Entsprechend nimmt dann die Oberflächendiffusion ab.[19]

2.1.7 Poröse Struktur und Diffusion

Die Diffusionseinflüsse, die bei chemischen Umsetzungen in porösen Systemen auftreten, hängen im wesentlichen von der Katalysatorkennzahl φ und damit auch von der Art und Größe des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} des Reaktionsteilnehmers im porösen Gefüge ab.

Für den Stofftransport und damit für D_{eff} ist unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen die Charakteristik des porösen Gefüges von maßgeblicher Bedeutung.

Eine übliche Größe zur Kennzeichnung poröser Systeme ist die Porosität :

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_K} \qquad (32)$$

V_p = Porenvolumen $[cm^3 \cdot g^{-1}]$
V_K = Äußeres Volumen des porösen Körpers $[cm^3 \cdot g^{-1}]$

Ist der poröse Körper aus etwa gleich großen kompakten Teilchen aufgebaut, so stellen die Zwischenräume in diesem Haufwerk die Poren dar.

Nimmt man idealisierte Porengestalt an und mittelt für verschiedene geometrische Formen das Verhältnis von Porenvolumen zu Oberfläche, so ergibt sich für den durchschnittlichen Porenradius :

$$r = \frac{2{,}7\ V_P}{O} \qquad (33)$$

O = Oberfläche

In porösen Körpern ist die Diffusion der Reaktionsteilnehmer im Vergleich zu der im freien Gasraum infolge Verkleinerung des Diffusionsquerschnittes herabgesetzt. Ein Maß für den "mittleren freien Diffusionsquerschnitt" stellt das Verhältnis des effektiven Diffusionskoeffizienten zum Diffusionskoeffizienten im freien Gasraum dar : D_{eff}/D_n .

Mit Gl. (32) und Gl. (33) läßt sich unter Einführung des sogenannten "Labyrinth-Faktors" χ , der den Einfluß der Porenkrümmungen und der unregelmäßigen Querschnittsverengungen auf die Diffusion berücksichtigt, folgende Beziehung angeben :

$$D_{eff} = D_n \cdot \varepsilon \cdot \chi \qquad (34)$$

Für regellose Haufwerke gleich großer Kugeln beträgt $\varepsilon \approx 0{,}4$ und $\chi \approx 0{,}65$ und damit $D_{eff} \approx D_n / 4$.

Häufig sind die Einzelteilchen, aus denen poröse Katalysatoren aufgebaut sind, auch in sich selbst porös. Man hat dann zwei Porensysteme zu unterscheiden : Makroporen mit Porenradien $r_{ma} = 10^{-3} - 10^{-5}$ cm, die durch die Teilchenzwischenräume gebildet werden und Mikroporen mit $r_{mi} = 10^{-5} - 10^{-7}$ cm, die vorwiegend die Einzelteilchen durchziehen.

Die Mikroporen bilden hier den überwiegenden Teil der inneren Oberfläche, während die Makroporen im wesentlichen für den Stofftransport maßgebend sind : $D_{eff} \approx \varepsilon_{ma} \cdot \chi_{ma} \cdot D_n$.

Schließlich findet man bei porösen Katalysatoren auch schwammartige Porenstrukturen, in denen größere Hohlräume durch enge blendenartige Öffnungen miteinander verbunden sind.

Diffusionsmessungen an technischen Katalysatoren, u.a. am Ammoniaksynthese- und Wassergaskonvertierungskontakt, sowie an verschiedenen Trägermaterialien, ergaben Labyrinth-Faktoren um 0,2 - 0,03. Diese Werte sind 3 - 20 mal kleiner als die für Kugelhaufwerke.(Gl. (34))[40].

Diese Ergebnisse deuten auf den erheblichen Transportwiderstand in engen Blenden hin, in denen unter Umständen der Stofftransport durch die langsamere KNUDSENsche Molekularströmung erfolgt, während in den makroporösen Hohlräumen normale Diffusion stattfindet.

2.2 Literatur über experimentelle Arbeiten

Der erste experimentelle Nachweis für den Einfluß des Stofftransports auf die katalytische Wirksamkeit gelang bei der Äthylenhydrierung an porösen Nickel-Skelett-Katalysatoren [41]. Hier konnte bereits die durch Diffusionshemmung hervorgerufene Erniedrigung der AE und der hemmende Einfluß von inerten Fremdgasen festgestellt werden.

WICKE und BRÖTZ [6] überprüften erstmalig die inzwischen von verschiedenen Seiten aufgestellten theoretischen Beziehungen (Kap. 2.1.) am Beispiel der ohne Molzahländerung verlaufenden p-o-H_2 - Umwandlung. Sie ermittelten an metallischem Nickel (Ni-Drahtbündel) den Nutzungsgrad dieser "quasiporösen" Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gasdruck. Durch Zusatz von inertem Fremdgas (Argon) wurde der Nutzungsgrad η erniedrigt. Er verhielt sich im Bereich $\eta \leqq 0{,}375$ umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Gesamtdruck.

Als Modell einer Reaktion mit Molzahländerung wählten die gleichen Verfasser [6] den Methanolzerfall an porösen ZnO - Schüttungen. Der Nutzungsgrad wird hier durch die nach außen gerichtete Strömung der Reaktionsprodukte, die der Diffusion entgegengesetzt ist, zusätzlich herabgesetzt.

Die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit entsprach bei beiden Reaktionssystemen nur im Bereich niedriger Temperaturen der tatsächlichen AE . Im Gebiet $\eta \leqq 0{,}375$ stellte sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen der halbe Wert der AE ein. Schließlich konnten aus den ermittelten reaktionskinetischen Größen für das Porensystem typische effektive Diffusionskoeffizienten errechnet werden.

An gepreßten CuO - Katalysatoren, deren Porosität durch Änderung des Preßdruckes systematisch variiert wurde, konnte beim N_2O - Zerfall ein deutliches Absinken der "effektiv wirksamen Oberfläche" (Nutzungsgrad) mit steigendem Preßdruck festgestellt werden [1]. Beim Übergang zu hohen Versuchstemperaturen erfolgte auch hier der Abfall der AE auf ihren halben Wert.

Die p-o-H_2- Umlagerung an NiO-Al_2O_3- bzw. NiO-SiO_2 - Trägerkatalysatoren zeigte eine Abhängigkeit des Nutzungsgrades von der Größe des Katalysatorkörpers [42]. Ähnlich ergab sich

bei der Crackung von Cumol an Al_2O_3- SiO_2- Katalysatoren eine deutliche Abhängigkeit der spezifischen Umsatzgeschwindigkeit vom Radius der Katalysatorteilchen [43]. Die starke Beeinflußbarkeit durch den Gasdruck konnte allein auf Diffusionseffekte zurückgeführt werden.

Unter Verwendung von Al_2O_3- SiO_2 - Katalysatoren, die sich in bezug auf die Porenradien stark unterschieden, wurde ebenfalls bei der Crackung von Cumol ein Zusammenhang zwischen den vorliegenden Porenradien und der ermittelten AE in Abhängigkeit von der Meßtemperatur festgestellt [44].

An SiO_2-, TiO_2 und Al_2O_3- Katalysatoren unterschiedlicher Porosität wurden die AE der katalytischen Spaltung von Isopropylchlorid und die der Dehydrierung von Ameisensäure bestimmt[45]. Bei stofflich gleichen Katalysatoren mit unterschiedlicher Porosität stiegen die AE mit den Porenradien. Eine Abschätzung und modellmäßige Durchrechnung ergab, daß diese Erscheinung und das Auftreten eines Kompensationseffektes auf Diffusionseinflüsse zurückzuführen ist [46].

Diffusionseinflüsse wurden ebenfalls bei der Dehydrierung von Cyclohexan über Cyclohexen zu Benzol an Pt- Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren in Abhängigkeit von der Katalysatorgröße festgestellt [47)48]. Ferner ergab sich eine Beziehung der RG - Konstanten der einzelnen Reaktionsstufen zur Diffusionskinetik [48].

Von besonderem Interesse sind die umsatzhemmenden Einflüsse der Diffusion bei katalytischen Prozessen, die in der chemischen Industrie im großen Maßstab durchgeführt werden.

Wiederholt wurde die Ammoniaksynthese in Hinblick auf Diffusionseinflüsse untersucht [40)49)50)51)]. An den in der Industrie üblichen $Fe-Al_2O_3$- Schmelzkatalysatoren wurde im Bereich hoher Reaktionstemperaturen ebenfalls das typische Absinken der AE festgestellt. Die erhaltenen Temperaturkoeffizienten fielen mit zunehmendem Katalysatordurchmesser ab. Bei großporigen Kontakten trat im Vergleich zu den feinporigen das Absinken der AE erst bei höheren Temperaturen auf [50)]. Die durch Diffusionsmessungen am $Fe-Al_2O_3$- Kontakt direkt bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten dienten zur Berechnung von η, bzw. zur Korrektur der verfälschten "ARRHENIUS - Geraden" [40)50)].

Aus Untersuchungen der NH_3- Oxydation an Fe_2O_3- Bi_2O_3- MnO_2- Kontakten (1 cm Ø) konnten mit Hilfe der von WHEELER [8)] entwickelten Beziehungen unter Berücksichtigung der charakteristischen Größen des Porensystems effektive Nutzungsgrade ermittelt werden [52)].

Beim technischen Verfahren der SO_2- Oxydation an V_2O_5-imprägnierten Kieselgurpreßlingen wurde ebenfalls Umsatzhemmung durch Diffusionseinflüsse festgestellt [53)54)55)]. Abschätzungen ergaben für den Nutzungsgrad $\eta < 0{,}5$ [53)]. Sowohl in ruhender als auch in wirbelnder Schicht hängt der Nutzungsgrad von der Teilchengröße ab [54)].

Bei der industriell bedeutenden Wassergaskonvertierung treten gleichfalls umsatzerniedrigende Diffusionseinflüsse auf [56)-63)].

An den gebräuchlichen Fe_2O_3- Cr_2O_3- Kontakten ergaben sich bereits bei Korngrößen von 3 mm im Vergleich zur pulverförmigen Katalysatorsubstanz erniedrigte Werte für die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten [56)]. Schließlich konnten Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Katalysatorkennzahl φ und dem Nutzungsgrad η ermittelt werden [60)61)62)].

Die im Gebiet der Diffusionshemmung an röhrenförmigen Fe_2O_3- Cr_2O_3- Kontakten erhaltenen RG - Konstanten dienten zur Berechnung effektiver Diffusionskoeffizienten [63)].

2.3 Wahl und Grundlagen der Untersuchungsmethoden

Die wiedergegebenen theoretischen Betrachtungen (Kap.2.1) und zitierten experimentellen Untersuchungen (Kap. 2.2) über den Einfluß des Stofftransports auf chemische Umsetzungen an porösen Katalysatoren zeigen, mit welchen Erscheinungen und Effekten bei diesen Systemen zu rechnen ist.

Obgleich hier inzwischen verschiedene Untersuchungen vorliegen, mangelt es an systematischen experimentellen Überprüfungen der theoretischen Aussagen. Das gilt insbesondere für Reaktionen mit Molzahländerung an makroporösen Katalysatoren.

In der vorliegenden Arbeit wird daher als Modell einer Reaktion mit Molzahlvergrößerung der N_2O - Zerfall an makroporösen NiO - Preßkatalysatoren, deren Porosität und Porenradien durch den angewandten Preßdruck variiert werden, gewählt.

Außerdem werden die Diffusionseinflüsse bei der bedeutenden Wassergaskonvertierung an einem in der Industrie gebräuchlichen Braunoxid-Kontakt untersucht.

Zur Charakterisierung der in den porösen Katalysatoren auftretenden Diffusionsarten werden Untersuchungen über ihre poröse Struktur durchgeführt.

In diesem Kapitel sind zunächst die allgemeinen Richtlinien, die sich aus der Aufgabenstellung für die Untersuchung der gewählten Systeme ergeben, aufgezeigt.

Anschließend werden die Grundlagen der angewandten experimentellen Methoden im einzelnen dargelegt.

2.3.1 Richtlinien zur Untersuchungsmethodik

a) Experimentelle Untersuchungen über Diffusionseinflüsse an porösen Katalysatoren erfordern Umsatzmessungen unter systematischer Veränderung verschiedener Parameter :

Zur Bestimmung der wahren RG - Konstanten k_v und der effektiven RG - Konstanten k_{eff} sind Umsatzmessungen an Katalysatoren unterschiedlicher Größe in Abhängigkeit von der Temperatur durchzuführen.

Der Nutzungsgrad η ergibt sich aus den RG - Konstanten als das Verhältnis k_{eff}/k_v (Gl. (6)).

Der Temperaturverlauf von k_{eff} und η wird in Hinblick auf das Auftreten der normalen und der durch Diffusionseinflüsse gekennzeichneten Temperaturabhängigkeitsbereiche untersucht (Kap. 2.1.5).

Speziell bei dem unter Volumenvermehrung verlaufenden N_2O- Zerfall an den NiO - Preßkatalysatoren ist eindimensionales Konzentrationsgefälle im porösen Katalysatorkörper zu gewährleisten (Kap. 2.1.3). Außerdem sind hier Messungen bei verschiedenen Gasdrucken erforderlich (Kap. 2.1.3.4 und Kap. 2.1.4).

Unter Anwendung von Gl. (23), Gl. (22) und Gl. (10) können dann aus der Druckabhängigkeit der η - Werte (Kap.2.1.4) effektive Diffusionskoeffizienten, die für das vorliegende Porensystem charakteristisch sind, ermittelt werden.

Die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit dieser effektiven Diffusionskoeffizienten wird zur Bestimmung der Diffusionsart untersucht (Kap. 2.1.4 bzw. Kap. 2.1.6).

Aus den η-Werten des Braunoxid-Kontaktes werden gleichfalls effektive Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur errechnet (Gl. (13), Gl. (10) oder Gl. (15)).

b) Untersuchungen der porösen Struktur an beiden Katalysatortypen liefern die charakteristischen Größen :

Innere Oberfläche, Porosität und mittleren Porenradius bzw. Porenverteilung.

Sie dienen zur Charakterisierung der in den porösen Katalysatoren auftretenden Diffusionsarten und werden mit den

auf reaktionskinetischem Wege ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten gemeinsam diskutiert.

2.3.2 Katalytischer N_2O - Zerfall an NiO

In diesem Kapitel wird im Anschluß an die allgemeinen Grundlagen des N_2O - Zerfalls seine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung abgeleitet. Sie dient bei der Auswertung der Meßwerte zur Bestimmung der RG - Konstanten.

2.3.2.1 Allgemeine Grundlagen

Als halbleitender p - Leiter ist NiO ein besonders wirksamer Katalysator für den N_2O - Zerfall [64].

Die Gesamtreaktion verläuft nach :

$$N_2O \longrightarrow N_2 + 1/2\ O_2$$

Sie läßt sich durch Teilreaktionen wiedergeben, die durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Reaktionsteilnehmern gekennzeichnet sind [65)66)67)].

Der N_2O - Zerfall verläuft an NiO bis kurz unterhalb der Halbwertszeit mit ausreichender Genauigkeit nach 1. Ordnung[65)67)].

2.3.2.2 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt allgemein die reaktionskinetische Geschwindigkeitsgleichung :

$$\frac{dc}{dt} = - k'' \cdot c$$

Durch Integration erhält man :

$$\ln \frac{c_o}{c} = k'' \cdot t$$

c_o = Anfangskonzentration
c = laufende Konzentration
k'' = RG - Konstante
t = Zeit

Da die Umsatzgeschwindigkeit hier zweckmäßig als zeitliche Druckzunahme verfolgt wird, führt man statt der Konzentrationen die zugehörigen Drucke ein :

$$\ln \frac{p_o}{p} = k' \cdot t \qquad (35)$$

p_o = Anfangsdruck
p = laufender Partialdruck

Der laufende Partialdruck des N_2O beträgt $p = p_o - p_o \cdot x$, wenn x der Bruchteil des zerfallenen N_2O ist. Beim Zerfall einer Volumeneinheit N_2O entstehen eine Volumeneinheit N_2

und 1/2 Volumeneinheit O_2. Die Druckzunahme beträgt dann :

$$\Delta p = \frac{p_o}{2} \cdot x, \text{ bzw. } x = 2 \frac{\Delta p}{p_o} .$$

Mit dem Wert für x wird der Ausdruck des laufenden Partialdruckes in Gl. (35) eingesetzt :

$$\ln \frac{p_o}{p_o - 2 \Delta p} = k' \cdot t$$

Nach Einführung des dekadischen Logarithmus erhält man für die RG - Konstante :

$$k' = \lg \frac{p_o}{p_o - 2 \Delta p} \cdot \frac{2{,}303}{t} \qquad (36)$$

Für die in Kap. 3.1.3 beschriebene Auswertung der Meßwerte wird die Beziehung zwischen Halbwertzeit τ und RG - Konstanten einer Reaktion 1. Ordnung herangezogen :

$$k' = \frac{0{,}693}{\tau} \qquad (37)$$

2.3.3 Wassergaskonvertierung am Braunoxid - Kontakt

Die Wassergaskonvertierung dient im großen Maßstab zur technischen Darstellung von Wasserstoff, welcher insbesondere für Synthesen und Hydrierverfahren Verwendung findet. Kenntnisse über den umsatzhemmenden Einfluß von Stofftransportvorgängen sind daher hier von großem Interesse.

2.3.3.1 Allgemeines

Die Wassergaskonvertierung ist gekennzeichnet durch das Gleichgewicht :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Von den zahlreichen Untersuchungen standen in den älteren Arbeiten vorwiegend die Gleichgewichtsbedingungen und die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten im Mittelpunkt des Interesses [68)-71)].

Vom Standpunkt der chemischen Gleichgewichtslehre wurde neuerdings das heterogene Gasaustauschgleichgewicht $H_2O/CO - H_2/CO_2$ am Fe_2O_3/Fe_3O_4 - Kontakt betrachtet [72)].

In einigen Untersuchungen über die Kinetik und den Mechanismus der Konvertierungsreaktion wurde festgestellt, daß CO_2 unterhalb von 400°C die Reaktion hemmt, während H_2 keinen Einfluß ausübt [73)-75)]. Andererseits konnte nachgewiesen werden, daß mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße die Reaktion durch H_2 gehemmt wird [76)].

Zwischen 300° - 400°C läßt sich die Reaktion mit guter Näherung bezüglich des CO mit einer reaktionskinetischen Gleichung 1. Ordnung und für H_2O nach nullter Ordnung beschreiben [60)63)77)78)].

Über 400°C macht sich auch eine Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck bemerkbar, die durch eine Reaktionsordnung n = 0,5 wiedergegeben werden kann [76].

Die zwischen den Ergebnissen einiger Autoren auftretenden Widersprüche lassen sich zum Teil auf Diffusionseinflüsse zurückführen [75].

2.3.3.2 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

In Analogie zu den kinetischen Ansätzen verschiedener Autoren [63)78)79)] und entsprechend den zitierten Untersuchungsergebnissen [60)77)] wurde zur Auswertung der Umsatzmessungen eine Geschwindigkeitsgleichung einer monomolekularen Gleichgewichtsreaktion gewählt, die in bezug auf CO nach 1. Ordnung verläuft.

Beträgt der Überschuß der CO - Konzentration über seine thermodynamische Gleichgewichtskonzentration (c'_{CO}) gleich $c_{CO} - c'_{CO}$, so läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit wiedergeben durch :

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} = - k^* (c_{CO} - c'_{CO}) \qquad (38)$$

Diese Formulierung besagt, daß die Änderung der Konzentration an CO mit der Verweilzeit τ dem Konzentrationsüberschuß proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor k^* hat die Bedeutung einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Durch Variablentrennung und Integration erhält man zunächst :

$$- \int \frac{dc_{CO}}{c_{CO} - c'_{CO}} = - \ln (c_{CO} - c'_{CO}) = k^* \cdot \tau + C \qquad (39)$$

Als Grenzbedingung setzt man zweckmäßig die Verweilzeit $\tau = 0$. Das wäre praktisch bei unendlich großer Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases und unendlich kleiner Reaktionszone (Katalysator-Vol.) der Fall. Unter diesen Bedingungen findet auch keine Veränderung der CO - Konzentration statt, so daß c_{CO} gleich der Anfangskonzentration c_{oCO} gesetzt werden kann.

Integration der Gl. (38) mit diesen Grenzbedingungen ergibt :

$$- \ln (c_{oCO} - c'_{CO}) = C$$

Mit diesem Ausdruck für die Integrationskonstante erhält man aus Gl. (39) :

$$\ln \frac{c_{oCO} - c'_{CO}}{c_{CO} - c'_{CO}} = k^* \cdot \tau$$

Schließlich ersetzt man die Konzentrationen durch die Partialdrucke. Nach Einführung des dekadischen Logarithmus ergibt sich :

$$\lg \frac{p_{oCO} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}} = \frac{k}{2{,}303} \cdot \tau \qquad (40)$$

p_{oCO} = Partialdruck des CO im Ausgangsgemisch

p'_{CO} = thermodynamischer Gleichgewichtsdruck

p_{CO} = veränderlicher (laufender) Partialdruck des CO

2.3.3.3 Partialdrucke

Zur Anwendung der Umsatzgleichung Gl. (40) müssen außer dem gewählten Anfangsdruck p_{oCO} die thermodynamischen Gleichgewichtsdrucke p'_{CO} bei den verschiedenen Meßtemperaturen und die sich einstellenden Partialdrucke p_{CO} bekannt sein.

Den Gleichgewichtsdruck p'_{CO} erhält man aus der Gleichgewichtskonstanten :

$$\frac{p'_{CO} \cdot p'_{H_2O}}{p'_{H_2} \cdot p'_{CO_2}} = K_p$$

Wenn man von einem Mischungsverhältnis für CO, H_2O und N_2 (als Inertgas) zu gleichen Teilen (je 1/3 atm) ausgeht,

gilt für die tatsächlichen Partialdrucke : $p_{CO} = p_{H_2O}$, sowie $p_{CO_2} = p_{H_2}$.

Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann :

$$K_p = \left(\frac{p'_{CO}}{p'_{CO_2}}\right)^2 \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{K_p} = \frac{p'_{CO}}{p'_{CO_2}} \qquad (41)$$

Für den Gleichgewichtsdruck des CO erhält man daher mit Gl. (41) :

$$p'_{CO} = \frac{\sqrt{K_p}}{3\ (1 + \sqrt{K_p})} \qquad (42)$$

Die Gleichgewichtskonstanten bei den Meßtemperaturen lassen sich schließlich mit ausreichender Genauigkeit nach MEYER und SCHEFFER [71] unter Benutzung der folgenden empirischen Beziehung errechnen :

$$\lg K_p = -\frac{1860}{T} + 1{,}662 \qquad (43)$$

Der tatsächliche (laufende) Partialdruck des CO läßt sich aus dem experimentell zu bestimmenden Partialdruck des gebildeten CO_2 ermitteln :

$$p_{CO} = p_{oCO} - p_{CO_2} \qquad (44)$$

Aus dem unmittelbar gemessenen Volumen des gebildeten CO_2 und der Menge des Restgases (CO, H_2, N_2 ; Kap. 3.2.2) wird jedoch zunächst der CO_2 - Partialdruck $p^*_{CO_2}$ im getrockneten Gasgemisch erhalten. Die Umrechnung in den Partialdruck p_{CO_2} (im feuchten Gasgemisch) erfolgt nach :

$$p_{CO_2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{2\, p^*_{CO_2}}{1 - p^*_{CO_2}} \qquad (45)$$

2.3.4 BET - Methode zur Bestimmung von Oberflächen

BRUNAUER, EMMET und TELLER (BET) entwickelten eine einfache Adsorptionsmethode zur Bestimmung von Oberflächengrößen [80)81)].

Ausgehend von der Theorie der multimolekularen Adsorption leiten sie eine Adsorptionsgleichung ab [81)], die meist in folgender Form Anwendung findet :

$$\frac{p}{v_a (p_o - p)} = \frac{1}{c \cdot v_m} + \frac{c - 1}{c \cdot v_m} \cdot \frac{p}{p_o}$$

v_a = beim Gleichgewichtsdruck p adsorbiertes Gasvolumen

p_o = Sättigungsdampfdruck

v_m = Adsorbatvolumen der monomolekularen Adsorptionsschicht

c = kalorische Größe

Bei Kenntnis von p_o ergibt sich durch graphische Auftragung des Quotienten $p/v_a(p_o - p)$ gegen das Dampfdruckverhältnis p/p_o eine Gerade. Aus deren Ordinatenabschnitt $1/c \cdot v_m$ und Steigung $(c - 1)/c \cdot v_m$ lassen sich c und das Adsorbatvolumen v_m ermitteln.

Aus v_m kann dann über das Molvolumen mit Hilfe der LOSCHMIDTschen Zahl N_L die Anzahl der adsorbierten Moleküle N errechnet werden. Durch Multiplikation mit dem Oberflächenbedarf einer Adsorbatmolekel f_m ergibt sich die Oberfläche des Adsorbens :

$$O = N \cdot f_m$$

Werte für den molekularen Oberflächenbedarf werden für eine Reihe von Gasen in der Literatur gegeben [82].

Die Gültigkeit der BET - Gleichung ist infolge der vereinfachenden Voraussetzungen auf einen begrenzten Bereich der relativen Drucke beschränkt.

Bei relativen Drucken $p/p_o < 0{,}01$ machen sich Abweichungen infolge Inhomogenität der Oberfläche bemerkbar. Im Bereich $p/p_o \geqq 0{,}3$ lassen sie sich darauf zurückführen, daß nur eine begrenzte Zahl von Adsorptionsschichten ausgebildet wird, während die Ableitung unendlich viele Schichten voraussetzt.

Als praktische Näherungsformel liefert die BET - Gleichung jedoch zufriedenstellende Ergebnisse. Sie findet daher zur Bestimmung innerer Oberflächen häufig Anwendung.

2.3.5 Adsorptionsmethode zur Bestimmung der Porenverteilung

Wird die Adsorptionsisotherme bis zu hohen relativen Drucken, z.B. $p/p_o \approx 1$ verfolgt, so geht die multimolekulare Bedeckung bei porösen Adsorbentien in Kapillarkondensation über [83)84)].

Nach der Theorie der Kapillarkondensation [85)] tritt in Kapillaren infolge starker Kapillarkräfte die Kondensation eines Dampfes bereits bei Drucken auf, die unterhalb seines Sättigungsdruckes liegen. Je kleiner der Kapillarradius ist, desto geringer ist der Druck, bei dem Kapillarkondensation eintritt. Bei Vorhandensein verschieden weiter Poren werden zunächst die engen Poren, mit steigendem Druck in zunehmendem Maße die weiten mit Adsorbat aufgefüllt.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen Porenradius r und Gleichgewichtsdruck p liefert die KELVIN - Gleichung [86)], die in einer modifizierten Form lautet [87)]:

$$\ln \frac{p}{p_o} = - \frac{2\sigma \cdot V \cdot \cos \varphi}{RT \cdot r} \qquad (46)$$

p = Gleichgewichtsdruck [Torr]
p_o = Sättigungsdruck des Adsorbats [Torr] bei der Isothermentemperatur T [^oK]
σ = Oberflächenspannung des Adsorbats [dyn· cm^{-1}]
φ = Benetzungswinkel
R = allgemeine Gaskonstante [erg · grd^{-1}· Mol^{-1}]
V = Molvolumen des flüssigen Adsorbats [cm^3]
r = Porenradius [cm]

Mit Gl. (46) läßt sich jedem Gleichgewichtsdruck über dem porösen Adsorbens ein Kapillarradius zuordnen.

Gewöhnlich wird bei der Anwendung von Gl. (46) die Dicke der Adsorptionsschicht vernachlässigt.

Trägt man die adsorbierte Gasmenge (bezogen auf die Sättigungsvolumina bei $p/p_o = 1$) als Funktion des nach der KELVIN - Gleichung errechneten Radius r (bzw. lg r) auf, so ergibt sich die sogenannte "Strukturkurve". Sie zeigt die mit zunehmendem Porenradius fortschreitende prozentuale Aufsättigung des Adsorbens. Diese Strukturkurve läßt sich nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung auswerten :

Durch graphische oder rechnerische Differentiation der relativen Volumina nach r (bzw. lg r) und Auftragen der erhaltenen Differential- oder Differenzquotienten gegen r (bzw. lg r) resultiert die Häufigkeitsverteilung der Porenradien.

Gewöhnlich hat sie die Form einer GAUSS - Verteilungskurve. Oft treten aber auch Verzerrungen oder mehrere Maxima auf, die durch Überschneidungen verschiedener Glockenkurven zustande kommen.

2.3.6 Durchströmungsmethode zur Bestimmung mittlerer Makroporenradien

In porösen Katalysatoren, deren Porensysteme Makroporen aufweisen, wird im allgemeinen der Stofftransport durch die Ausmaße der Makroporen bestimmt [9)26)27)].

Zur Beurteilung makroporöser Katalysatoren ist also die Kenntnis der Makroporenradien von erheblicher Bedeutung.

2.3.6.1 Allgemeines

Auf der Grundlage der bekannten Gesetzmäßigkeiten der laminaren und molekularen Strömung ist eine Gasdurchströmungsmethode zur Bestimmung mittlerer Porenradien entwickelt worden [88)]. Sie erfaßt Porenradien in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} cm.

Man ermittelt hier die unter der Wirkung eines Differenzdruckes durch den zu untersuchenden porösen Körper geströmte

Gasmenge in Abhängigkeit von der Zeit und dem mittleren Gasdruck.

Der Druckausgleich durch die Poren des Preßkörpers erfolgt je nach dem herrschenden mittleren Gasdruck als laminare oder molekulare Strömung.

2.3.6.2 Strömungsgesetze und mittlerer Porenradius

Die laminare Strömung wird durch das Gesetz von HAGEN und POISEUILLE beschrieben :

$$\frac{\dot{n}_p}{\Delta p} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \eta_Z} \cdot \frac{Z}{l} \cdot \frac{\bar{p}}{RT} \quad [Mol \cdot s^{-1} \cdot \Delta p^{-1}] \quad (47)$$

η_Z = Zähigkeit des Gases
r = Radius
Z = Anzahl der Kapillaren
l = Länge der Kapillaren
$\bar{p}$ = mittlerer Gasdruck
R = allgemeine Gaskonstante
T = absolute Temperatur

Bei niedrigem Gasdruck, wo die mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln groß gegenüber den Dimensionen der Kapillaren ist, gilt das KNUDSENsche Strömungsgesetz :

$$\frac{\dot{n}_K}{\Delta p} = \frac{2}{3} \cdot \bar{w} \cdot \frac{\pi Z r^3}{l} \cdot \frac{1}{RT} \quad [Mol \cdot s^{-1} \cdot \Delta p^{-1}] \quad (48)$$

$\bar{w}$ = mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln ($\bar{w} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$)

In beiden Strömungsgesetzen tritt der Kapillarradius auf. Division von Gl. (47) durch Gl. (48) ergibt für den mittleren Porenreadius :

$$\bar{r} = \frac{16}{3} \cdot \eta_Z \cdot \bar{w} \cdot \frac{1}{\bar{p}} \cdot \frac{\dot{n}_p}{\dot{n}_K} \quad [cm] \qquad (49)$$

Bei höheren mittleren Drucken herrscht in den Poren des Prüfkörpers POISEUILLEsche Strömung, bei niederen Drucken KNUDSENsche Molekularströmung.

Trägt man daher den Mengenstrom, der durch den Prüfkörper geht, gegen den mittleren Druck $\bar{p}$ auf, so läßt sich graphisch das Mengenverhältnis $\dot{n}_p/\dot{n}_K$ ermitteln.

Da in Gl. (49) die übrigen Größen meßbar, beziehungsweise bekannt sind, läßt sich nun der mittlere Porenradius berechnen.

Allerdings zeigen die so erhaltenen Porenradien eine erhebliche Abhängigkeit vom mittleren Druck $\bar{p}$.

Diese Unzulänglichkeit läßt sich beseitigen, wenn man beachtet, daß bei laminarer Strömung im Bereich niedriger Gasdrucke die Strömungsgeschwindigkeit an der Kapillarwand keineswegs gleich Null ist, sondern hier ein Gleiten des Gases auftritt.

Der Anteil der infolge dieser Gleitung transportierten Gasmenge am Gesamtmengenstrom wird in der Transportgleichung durch Hinzufügen eines konstanten Gliedes berücksichtigt[89]:

$$\frac{\dot{n}_p}{\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8 \eta_Z} \cdot \frac{Z}{1} \cdot \frac{\bar{p}}{RT} + \frac{\dot{n}_o}{\Delta p} \quad [\text{Mol} \cdot s^{-1} \cdot \Delta p^{-1}] \qquad (50)$$

$\dot{n}_o$ = Gastransport infolge Gleitung

Erfahrungsgemäß ist dieser Gleitungsanteil mit guter Näherung gleich dem 0,81 fachen Betrag der KNUDSENschen Strömung [89]:

$$\frac{\dot{n}_o}{\Delta p} = 0{,}81 \frac{2}{3} \cdot \bar{w} \cdot \frac{\pi Z r^3}{1} \cdot \frac{1}{RT} \quad [\text{Mol} \cdot s^{-1} \cdot \Delta p^{-1}] \qquad (51)$$

Durch Substitution von Gl. (51) in Gl. (50) und nach Umformung erhält man nun für den mittleren Porenradius :

$$\bar{r} = 4{,}3 \frac{\eta_Z \cdot \bar{w}}{\bar{p}} \left(\frac{\dot{n}_p}{\dot{n}_o} - 1 \right) \quad [\text{cm}] \qquad (52)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhält man für den Porenradius $\bar{r}$ Werte, die unabhängig vom mittleren Druck sind.

2.3.6.3 Differenzdruck und Mengenstrom

Der zur Ermittlung von $\bar{r}$ experimentell zu bestimmende Mengenstrom $\dot{n}_p$ bzw. $\dot{n}_o$, oder das Verhältnis $\dot{n}_p/\dot{n}_o$, läßt sich aus der zeitlichen Abnahme des Differenzdruckes Δp, der zu beiden Seiten des Prüfkörpers herrscht, bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung von Δp und dem Mengenstrom ergibt sich aus der folgenden Betrachtung, der die Versuchsanordnung in Abb. 7 zugrunde liegt :

Zu Beginn der Messung betrage der Druck im Kolben 1 : p_1 und im Kolben 2 : p_2. Zur Zeit t ist die Druckdifferenz auf Δp_t abgesunken. Es gilt dann die Beziehung :

$$\Delta p_t = (p_1 - p_{1t}) - (p_2 + p_{2t})$$

p_{1t} = Druck im Kolben 1 zur Zeit t
p_{2t} = Druck im Kolben 2 zur Zeit t

Unter Einführung des allgemeinen Gasgesetzes erhält man:

$$\Delta p_t = \left(p_1 - \frac{n \cdot RT}{v_1}\right) - \left(p_2 + \frac{n \cdot RT}{v_2}\right) \qquad (53)$$

n = Anzahl der in der Zeit t durch den porösen Körper geströmten Mole Meßgas
v_1 = Volumen des Kolbens 1
v_2 = Volumen des Kolbens 2

Mit $p_1 - p_2 = \Delta p_o$, der Druckdifferenz zu Beginn der Messung, ergibt die Auflösung nach n :

$$n = \frac{1}{RT} \left(\frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 + v_2}\right) \cdot (\Delta p_o - \Delta p_t)$$

Differentiation liefert die pro Zeiteinheit auf die Druckdifferenz Δp bezogene, durch den Prüfkörper geströmte Gasmenge :

$$\frac{\dot{n}}{\Delta p} = - \frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 + v_2} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p_t)}{dt} \qquad [Mol \cdot s^{-1} \cdot Torr^{-1}] \quad (54)$$

Der Quotient $\frac{\dot{n}}{\Delta p}$ gibt den gesuchten Mengenstrom wieder.

Für eine Versuchsreihe ist bei konstanter Temperatur T der Ausdruck $\frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 + v_2} \cdot \frac{1}{RT}$ eine konstante Größe.

Der Mengenstrom in Gl. (54) wird also nur durch den Faktor $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p_t)}{dt}$ bestimmt, den man durch Auftragen der Differenzdruckabnahme in Form von ln (Δp) gegen die Zeit als Neigung der sich ergebenden Geraden erhält [90].

3 EXPERIMENTELLER TEIL

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Einzelheiten und Bedingungen, sowie die Auswertung der Umsatzmessungen beim N_2O - Zerfall an porösen NiO - Preßkatalysatoren und bei der Wassergaskonvertierung am Braunoxid-Kontakt wiedergegeben.

Anschließend wird über die zur Ermittlung der porösen Struktur durchgeführten experimentellen Untersuchungen berichtet.

3.1 N_2O - Zerfall an NiO - Preßkatalysatoren

Als Reaktion mit Volumenvermehrung wurde der N_2O - Zerfall an verschieden stark gepreßten, porösen NiO - Katalysatoren durchgeführt :

Es wurden bei verschiedenen Preßdrucken zylinderförmige NiO - Katalysatorkörper hergestellt.

Die Umsatzmessungen erfolgten in einer Kreislaufapparatur durch zeitliche Verfolgung der Druckzunahme.

In der Versuchsanordnung ist die in der Theorie gestellte Bedingung des eindimensionalen Konzentrationsgefälles im porösen Katalysator erfüllt (Kap. 2.1.3).

3.1.1 Herstellung der Katalysatoren

Als Katalysatorsubstanz wurde pulverförmiges NiO durch thermische Zersetzung von p.a. $Ni(NO_3)_2$ (Merck) und dreistündiges Tempern an der Luft bei 800°C hergestellt.

Das Pressen des NiO - Pulvers zu zylinderförmigen Katalysatorkörpern erfolgte mit Hilfe einer Tablettiervorrichtung. Sie bestand aus Matrize und Stempel, die zum Preßvorgang in eine hydraulische Presse eingespannt wurden. Die Stirnfläche der zylinderförmigen Katalysatoren betrugt 1 cm^2.

Es wurden bei verschiedenen Preßdrucken folgende Katalysatoren unterschiedlicher Größe hergestellt :

Katalysator	Preßdruck kg/cm^2	Katalysatorgröße zur Bestimmung von		
		k_{eff}		k_v
		$V_K [cm^3/g]$	L [cm]	$V_K [cm^3/g]$
K 100	100	0,860	0,844	0,296
K 250	250	0,865	0,884	0,306
K 500	500	0,860	0,860	0,301
K 1000	1000	0,760	0,700	0,294
K 2000	2000	0,810	0,752	0,310
K 3000	3000	0,785	0,783	0,271
K 5000	5000	0,750	0,734	0,272

Um im Inneren der porösen Katalysatoren eindimensionales Konzentrationsgefälle zu gewährleisten, wurden sie in einseitig geschlossene, zylindrische Glashülsen eingepaßt.

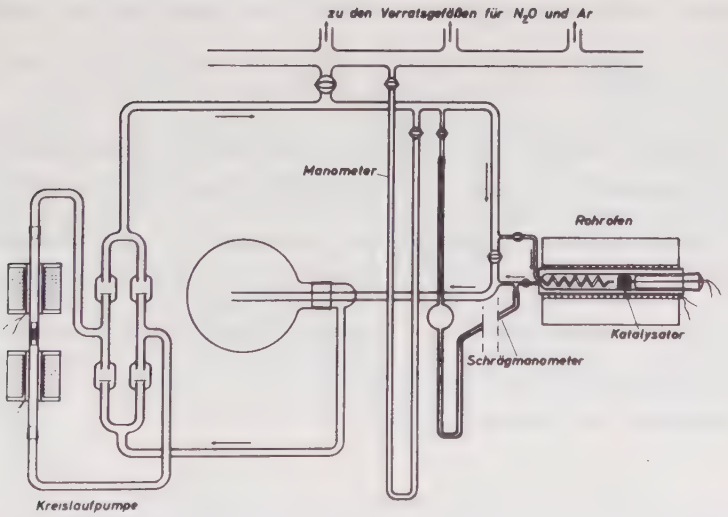
3.1.2 Apparatives und Versuchsdurchführung

Die Messungen des N_2O - Zerfalls erfolgten in einer "quasi-statischen" Kreislaufapparatur, in der mit Hilfe einer elektromagnetischen Kolbenpumpe nach BRENSCHEDE [91] das Reaktionsgas umgepumpt wird und dabei über den im Reaktionsrohr befindlichen Katalysator streicht.

Die durch den N_2O - Zerfall im geschlossenen System auftretende Druckzunahme wurde manometrisch in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

3.1.2.1 Kreislaufapparatur

Abbildung 2 gibt das Schema der Kreislaufapparatur wieder.



Kreislaufapparatur zur Messung des N_2O - Zerfalls

Abb. 2

Die elektromagnetische Kolbenpumpe besteht im wesentlichen aus einem KPG - Rohr mit eingeschliffenem Kolben, in dem sich ein Weicheisenkern befindet. Zwei Magnetspulen, die mit Hilfe eines elektrisch angetriebenen Kollektors abwechselnd angeregt werden, bewegen den Kolben mit regulierbarer Geschwindigkeit auf und ab.

Ein Ventilsystem sorgt für eine einheitliche Strömungsrichtung. Die Pumpgeschwindigkeit konnte im Bereich von 1 bis 4 l/min eingestellt werden.

Zur Aufrechterhaltung stationärer Konzentrationsverhältnisse wurde das Kreislaufvolumen durch Einbau eines abnehmbaren Glaskolbens ($V = 500\ cm^3$) gegenüber dem Katalysatorvolumen genügend groß gewählt. Die Bestimmung des Kreislaufvolumens erfolgte mit Luft bei konstanter Temperatur nach $p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2$:

Zunächst wurde das Volumen des abnehmbaren Glaskolbens durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Nach Anschluß des mit Luft unter Atmosphärendruck gefüllten Glaskolbens an die evakuierte Apparatur wurde Druckausgleich vorgenommen. Mit dem bekannten Volumen des Glaskolbens, dem Atmosphärendruck und dem nach Druckausgleich gemessenen Druck wurde das Volumen der Apparatur bestimmt. Es betrug $870\ cm^3$.

Die Glashülse mit Katalysator ist in einem Reaktionsrohr untergebracht, das mit Hilfe eines Rohrofens beheizt wird.

Der Strömungsweg wird im beheizten Teil des Reaktionsrohres durch eine Glasspirale verlängert, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch mit der eingestellten Temperatur den Katalysator erreicht.

In Testversuchen mit Argon als Inertgas wurde im Reaktionsrohr die Temperatureinstellung überprüft.

Das Volumen des im Ofen befindlichen Reaktionsrohres muß möglichst klein gehalten werden, da sonst, infolge Erwärmung des darin befindlichen Gases, merkliche Druckzunahme erfolgt. Aus diesem Grunde ist das Reaktionsrohr teilweise mit Glaskugeln gefüllt und einseitig durch einen Füllkörper mit Schliff verschlossen. Das freie Volumen des Reaktionsrohres wurde dadurch auf 8 cm^3 herabgesetzt.

Durch Blindversuche mit Argon wurde die Druckkonstanz überprüft. Zur Beheizung des Reaktionsrohres diente ein elektrischer Rohrofen, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers auf $\pm$ 0,2 °C konstant gehalten wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein Chromnickel-Konstantan-Thermoelement mit mV - Meter als Ablesegerät verwendet. Die heiße Lötstelle befand sich in einer Verjüngung des Füllstückes nahe am Katalysator, während die kalte mit Eiswasser auf 0 °C gehalten wurde.

Zur Messung der durch N_2O - Zerfall hervorgerufenen Druckzunahme diente ein Schrägmanometer. Es bestand aus einer

Kapillare und stand am schrägen Schenkel unmittelbar mit dem Kreislaufsystem in Verbindung. Der senkrechte Schenkel besaß eine Erweiterung zur Aufnahme des Quecksilbers und war absperrbar mit der Hauptvakuumleitung verbunden. Die Eichung des Schrägmanometers erfolgte über die Ermittlung seiner Steigung. Als Umrechnungsfaktor ergab sich F = 0,163; d.h. 1 Skalenteil = 0,163 Torr . Zur gleichmäßigen Einstellung des Quecksilberstandes wurde das Schrägmanometer während der Messung mit einer motorisch angetriebenen Klopfvorrichtung in leichte Erschütterung versetzt.

3.1.2.2 Meßgase

Die Meßgase, N_2O (medizinisch rein von HOECHST) und Argon (rein) wurden aus Stahlflaschen entnommen und getrennt in evakuierte Vorratsbehälter abgefüllt. Das N_2O wurde durch wiederholte Kondensation bei der Temperatur der flüssigen Luft und Verdampfen im Hochvakuum von etwa vorhandenen Sauerstoffspuren befreit.

Obgleich anzunehmen war, daß das verwendete Reinstargon lediglich Spuren von Sauerstoff enthalten konnte, erfolgte Überprüfung in Testversuchen an pulverförmigem NiO unter Zugabe verschiedener Argonmengen bei konstantem N_2O - Druck. Es konnte keine Beeinflussung der Reaktion festgestellt werden.

3.1.2.3 Durchführung der Messungen

Für sämtliche Umsatzmessungen wurde ein N_2O - Anfangsdruck von 100 Torr gewählt. Bei Messungen, die unter verschiedenen Gasdrucken durchgeführt wurden, erfolgte die Änderung des Gesamtdruckes bis ca. 750 Torr durch Argonzusatz.

Die Dosierung und Mischung der beiden Gase geschah im Kreislaufsystem bei laufender Zirkulationspumpe. Während dieser Operationen war das Kreislaufsystem in sich kurzgeschlossen und durch 2 Hähne vom Reaktionsrohr getrennt. Die Anfangsdrucke wurden am U-förmigen Manometer abgelesen. Nach Öffnen der Verbindung zum Reaktionsrohr und Schließen der Kurzschlußleitung begann die eigentliche Messung.

Die Druckzunahme konnte am Schrägmanometer mit großer Genauigkeit zeitlich verfolgt werden.

Die Messungen wurden abgebrochen, kurz bevor die Hälfte der N_2O - Menge zerfallen war. Bei höheren Umsetzungsgraden trat Reaktionshemmung durch O_2 - Adsorption auf.

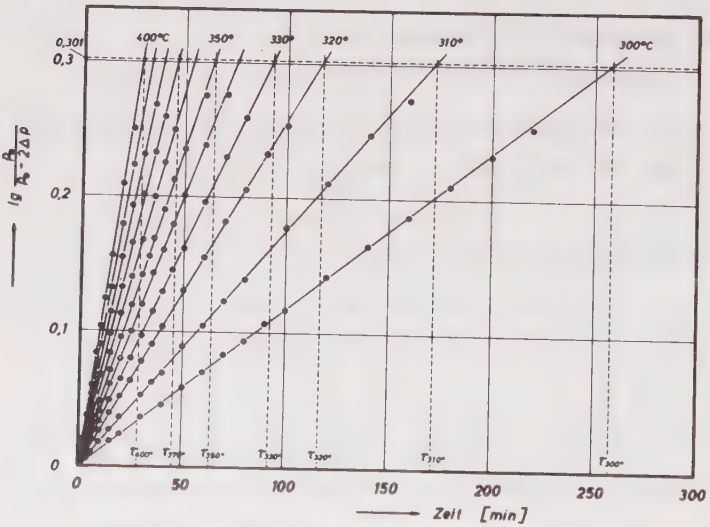
Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 300° bis $400^{\circ}C$, an einem Katalysator bis $500^{\circ}C$, im Abstand von 10° bzw. 5° .

Die Meßreihe begann jeweils bei der höchsten Meßtemperatur. Nach beendeter Messung wurde 1 Stunde im Hochvakuum abgepumpt.

Bei jeder Temperatur wurden mindestens 3 Messungen durchgeführt. Auf Messungen bei niedrigen Temperaturen folgten zur Kontrolle zwischendurch immer wieder welche bei hohen Temperaturen, wo bereits zuverlässige Werte vorlagen.

3.1.3 Ermittlung der RG - Konstanten

Zur Ermittlung der RG - Konstanten wird entsprechend Gl. (36) die gemessene Druckzunahme in der Form $\lg \frac{p_o}{p_o - 2\Delta p}$ gegen die Zeit t aufgetragen. Als Beispiel werden in der folgenden Abbildung die am K 1000 erhaltenen Werte wiedergegeben.



N_2O - Zerfallsgeraden zur Ermittlung der Halbwertszeiten bzw. RG - Konstanten

Abb. 3

Diese Umsatzwerte liegen im allgemeinen bis kurz unterhalb der Halbwertszeit (Abszissenwert $\lg \frac{100}{100-50} = \lg 2 = 0{,}301$) auf Geraden. Aus ihrer Steigung können dann nach Gl. (36) die gesuchten RG - Konstanten errechnet werden.

Einfacher gestaltet sich die Auswertung, wenn man den Schnittpunkt der Umsatzgeraden mit der Parallelen zur Abszisse beim Ordinatenwert $\lg 2 = 0{,}301$ ermittelt. Er gibt unmittelbar die Halbwertszeit an. Aus den Halbwertszeiten lassen sich nun mit Gl.(37) die gesuchten RG - Konstanten k' errechnen (τ -Werte s. Anhang I; Tab. 1a - 1g u. Tab. 2a - 2g).

Aus diesen k' - Werten erhält man unter Berücksichtigung des Kreislaufvolumens ($v = 870\ cm^3$; Kap. 3.1.2.1) die RG - Konstanten k für 1 cm^3 N_2O (bei 100 Torr) :

$$k = k' \cdot \text{Kreislaufvolumen}$$

Diese RG - Konstanten k werden schließlich auf das Katalysatorvolumen (in cm^3) bezogen :

$$k_v \text{ (bzw. } k_{eff}) = \frac{k}{\text{Katalysatorvolumen}}$$

An Katalysatoren der Zylinderlänge L = 0,70- 0,94 cm wurden bei hohen Meßtemperaturen die durch Diffusion beeinflußten k_{eff} - Werte erhalten (Anhang I; Tab. 1a - 1g).

Katalysatorkörper geringer Schichtdicke (L = 0,25 - 0,32 cm) ergaben die wahren RG - Konstanten k_v (Anhang I; Tab. 2a - 2g).

Die an pulverförmigem NiO erhaltenen RG - Konstanten stimmen unter Berücksichtigung der eingesetzten Katalysatormengen mit den wahren k_v-Werten überein (lg k_g-Werte in Anhang I; Tab. 2a - 2g).

Aus den bei verschiedenen Gasdrucken (durch Ar-Zugabe) ermittelten Umsatzgeraden (an K 250, K 1000, K 2000 und K 5000 mit L = 0,70 cm - 0,93 cm) wurden in der gleichen Weise τ -, k - und k_{eff}- Werte ermittelt (Anhang I; Tab. 3a - 3d).

3.2 Wassergaskonvertierung am Braunoxid - Kontakt

Zur Untersuchung der Diffusionseinflüsse, die bei der Wassergaskonvertierung auftreten, wurden an einem Leuna-Braunoxid-Kontakt (Fe_2O_3/Fe_3O_4-Cr_2O_3) Umsatzmessungen im strömenden System durchgeführt.

3.2.1 Katalysatorgrößen

Die von der Industrie gelieferten walzenförmigen Kontakt-Rohlinge wurden durch Abschleifen zu Zylindern verschiedener Länge L und Volumen V geformt :

K I : L = 0,95 cm; V = 0,76 cm^3
K II : L = 0,62 cm; V = 0,47 cm^3
K III : L = 0,33 cm; V = 0,26 cm^3

3.2.2 Apparatur zur Umsatzmessung

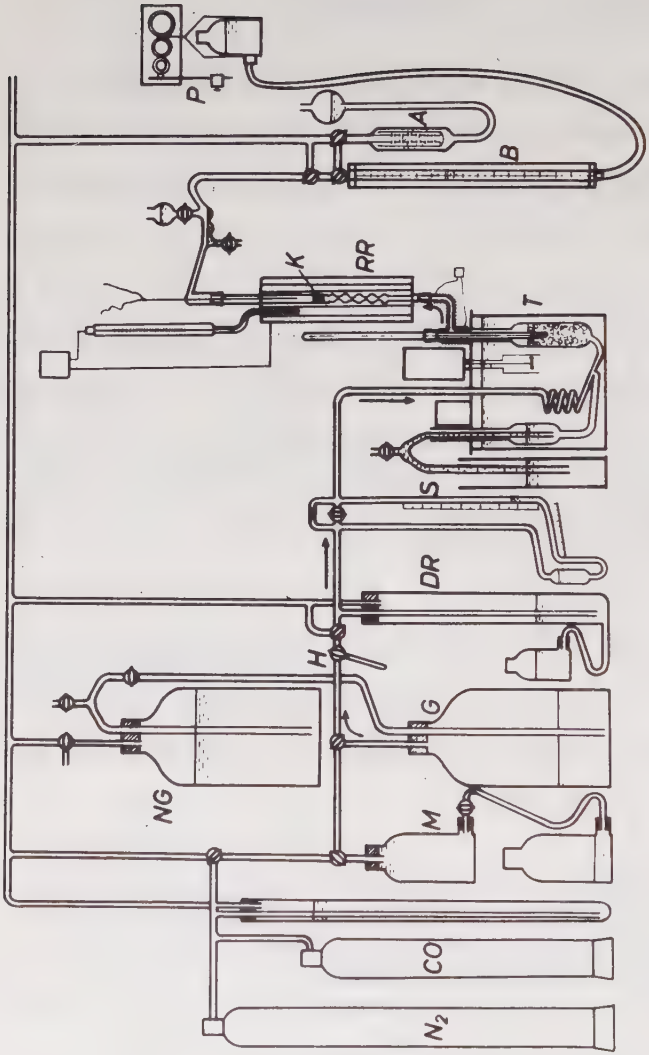
Die Umsatzmessungen wurden mit der von RIENÄCKER und HEINZE [77] entwickelten Apparatur im strömenden System durchgeführt. Abbildung 4 (Seite 78) gibt das Schema der Apparatur wieder.

In einer früheren Untersuchung [77] hatte sich gezeigt, daß die Wirksamkeit von Braunoxid-Katalysatoren bei einer Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von CO : H_2O = 1 : 1 während des Betriebes allmählich absinkt. Daher wurde bei allen Versuchen N_2 als Inertgas zugesetzt. Die Partialdrucke der Einzelgase im Reaktionsgemisch betrugen einheitlich 0,333 atm bei 1 atm Gesamtdruck.

N_2 (reinst) und CO (reinst) (aus Stahlflaschen) wurden zum Abmessen in die graduierte Meßflasche M eingefüllt und mit Hilfe des Niveaugefäßes NG in den Gasometer G gedrückt. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser.

Zur Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit des N_2 - CO - Gemisches dient Hahn H und Druckregler DR mit Niveaugefäß für Grob- und Feinregulierung.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe des Strömungsmessers S.



Apparatur zur Umsatzmessung bei der Wassergaskonvertierung

Abb. 4

Das N_2 - CO - Gemisch gelangt zur Beladung mit Wasserdampf in den Sättiger, der im Thermostaten T untergebracht ist. Der Sättiger ist zum Teil mit porösen Tonscherben gefüllt. Über eine Hebervorrichtung wird in ihm ein konstanter Wasserstand gehalten.

Der Partialdruck des Wasserdampfes wurde entsprechend der Dampfdruckkurve durch Temperaturwahl eingestellt. Die Berücksichtigung des Atmosphärendruckes b erfolgte gemäß :

$$p_{H_2O} = \frac{b \cdot \%\ H_2O \text{ (im Gemisch)}}{100}$$

Die Temperatur im Sättiger konnte an einem 1/10 ^{o}- Thermometer abgelesen werden.

Um Kondensation des H_2O - Dampfes vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr zu verhindern, wurde das Verbindungsstück elektrisch beheizt.

Die Beheizung des Reaktionsrohres RR erfolgt durch einen elektrischen Rohrofen. Zur Temperaturregelung dient ein Kontaktthermometer, während die Temperatur im Reaktionsrohr durch ein Thermoelement mit mV - Meter gemessen wird.

Das Gasgemisch strömt über den Kontakt K, der auf einem Glaswattebausch aufliegt. Unmittelbar über dem Katalysator

befindet sich die heiße Lötstelle eines Eisen-Konstantan-Thermoelements, während die zweite in einem Thermogefäß mit Eiswasser auf $0^{o}C$ gehalten wird.

Nach Passieren des Reaktionsrohres gelangt das Reaktionsgemisch durch ein beheiztes Verbindungsstück in den H_2O - Absorber, in dem es durch konz. H_2SO_4 getrocknet wird.

Zur Messung des Umsatzes dient eine Gasbürette B. Die Probenahme und das Füllen der Bürette erfolgt durch gleichmäßiges Absenken des Niveaugefäßes mit Hilfe einer regulierbaren Pendelvorrichtung. Die Absenkgeschwindigkeit wird durch Veränderung der Pendellänge der am Strömungsmesser S eingestellten Strömungsgeschwindigkeit angepaßt. Nach Absorption des bei der Reaktion entstandenen CO_2 durch 30 % ige Kalilauge im Absorber A wird der Umsatz volumetrisch bestimmt.

3.2.3. Durchführung der Messungen

Vor den Umsatzmessungen wurde der Katalysator in zwei Stufen durch das Reaktionsgemisch ($CO : N_2 : H_2O$-Dampf = 1 : 1 : 1) reduziert ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$). Zu Beginn erfolgte die Reduktion bei $360^{o}C$ und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit $u = 15{,}0\ cm^3 \cdot min^{-1}$. Anschließend wurde bei der höchsten Meßtemperatur, bei $400^{o}C$, bis zur Konstanz des Umsatzes durchreduziert.

Die Umsatzmessungen wurden sowohl mit steigender als auch mit fallender Temperatur im Bereich von 280° bis 400°C im Abstand von 10° durchgeführt.

Bei jeder Meßtemperatur erfolgten 8 bis 10 Messungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, die im Bereich von 6 bis 40 cm^3/min lagen.

3.2.4 Ermittlung der RG - Konstanten

Zur Auswertung wurde das gemessene CO_2- Volumen a unter Berücksichtigung des Restgasvolumens (N_2, CO) in den zugehörigen Partialdruck $p^*_{CO_2}$ des CO_2 im trockenen Gasgemisch (in der Bürette) und schließlich nach Gl. (45) in p_{CO_2} im feuchten Gas (am Katalysator) umgerechnet (Anhang II; Tab.1, Tab.2 u. Tab.3).

Aus dem Partialdruck des CO_2 (p_{CO_2}) läßt sich nach Gl.(44) der laufende CO - Partialdruck p_{CO} ermitteln (Anhang II, Tab. 1 - 3).

Mit dem Anfangspartialdruck p_{oCO}, dem Gleichgewichtsdruck p'_{CO} (nach Gl.(42) und Gl. (43)) und dem laufenden Partialdruck p_{CO} können nun unter Anwendung von Gl. (40) RG - Konstanten erhalten werden.

Der Ausdruck $\lg \frac{p_{oCO} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$ aus Gl. (40) wird zu diesem Zweck gegen die Verweilzeit τ aufgetragen.

Die Verweilzeiten ergeben sich aus den Strömungsgeschwindigkeiten U (Volumengeschwindigkeit am Katalysator) und dem Katalysatorvolumen V_K wie folgt :

$$\tau = \frac{V_K}{U} \qquad [s]$$

Bei der Bestimmung der Verweilzeit ist zu berücksichtigen, daß die am Strömungsmesser eingestellte Strömungsgeschwindigkeit in die am Katalysator umgerechnet werden muß :

$$U = \frac{u}{1 - p_{H_2O}} \cdot \frac{273{,}15 + \vartheta}{273{,}15} \cdot \frac{1}{60} \qquad [cm^3 \cdot s^{-1}]$$

U = Strömungsgeschwindigkeit des $CO\text{-}N_2\text{-}H_2O_{Dampf}$-Gemisches bei der Reaktionstemperatur $[cm^3 \cdot s^{-1}]$

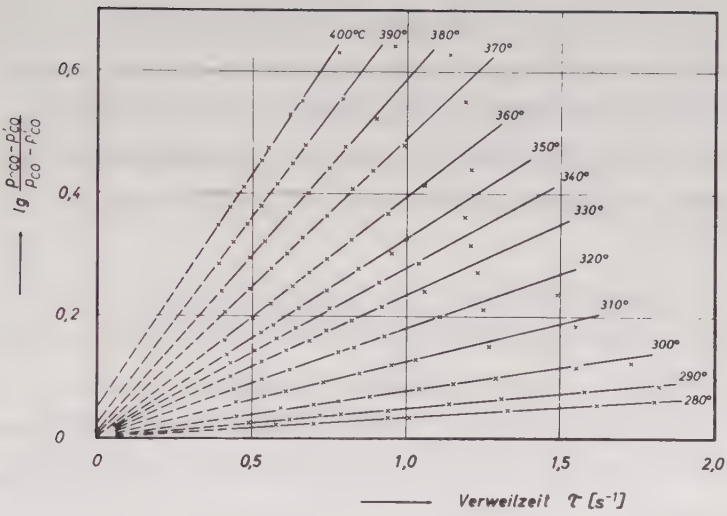
u = Strömungsgeschwindigkeit des $CO\text{-}N_2$- Gemisches am Strömungsmesser $[cm^3 \cdot min^{-1}]$

ϑ = Reaktionstemperatur in $[^oC]$

Im Falle einer streng nach erster Ordnung verlaufenden Reaktion sollte die beschriebene graphische Auftragung Geraden ergeben, die durch den Koordinatenmittelpunkt gehen.

Tatsächlich treten jedoch bei größeren Verweilzeiten, wie Abb. 5 (Seite 83) zeigt, in der die Messungen am K I wiedergegeben sind, Abweichungen auf.

Insbesondere die Umsatzgeraden, die bei höheren Temperaturen erhalten wurden, gehen nicht durch den Koordinatenursprung, sondern weisen einen positiven Ordinatenabschnitt auf.



Umsatzgeraden der Wassergaskonvertierung am K I zur Ermittlung von RG-Konstanten

Abb. 5

Weiterhin fallen die aufgetragenen Umsatzwerte bei größeren Verweilzeiten vom geradlinigen Verlauf ab.

Im Bereich großer Verweilzeiten, in dem die Annäherung an das Gleichgewicht weiter fortgeschritten ist, verläuft also die Reaktion in Bezug auf CO offensichtlich nicht mehr streng nach erster Ordnung.

Schließlich ist auch mit Fehlermöglichkeiten zu rechnen, die sich aus der Versuchsanordnung ergeben. So kann der Kontaktkörper während der Reaktion eine Temperaturerhöhung um einige Grade erfahren[16)], die wahrscheinlich nicht in ihrem vollen Betrage mit gemessen wird.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß sich während der Reaktion geringe Mengen der Katalysatorsubstanz vom Kontaktkörper lösen ("Absaufen des Kontaktes") und in den unteren Teil des Reaktionsrohres gelangen. Es ist anzunehmen, daß dieser Katalysatorstaub auch an der Reaktion teilnimmt.

Eine andere Fehlermöglichkeit ergibt sich in Hinblick auf die Strömungsgeschwindigkeit U und damit auf die Verweilzeit τ (s.oben). Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr kann von der tatsächlichen an der äußeren Katalysatoroberfläche verschieden sein, da hier innerhalb der hydrodynamischen Grenzschicht mit Oberflächenströmung zu rechnen ist. Diese Erscheinung wird allgemein als "Wandeffekt" bezeichnet.

Diese Störeinflüsse führen bei festgelegter Verweilzeit zu einem höheren Umsetzungsgrad, wodurch die Umsatzgeraden in Richtung der Ordinatenachse verschoben werden. Auf diese Weise läßt sich das Auftreten der positiven Ordinatenabschnitte erklären.

Da jedoch zur Ermittlung der RG - Konstanten die Steigung der Umsatzgeraden maßgeblich ist, konnten im Bereich kleiner Verweilzeiten brauchbare Werte für RG - Konstanten ermittelt werden.

Im Anhang II sind die an den 3 Katalysatoren unterschiedlicher Größe (Kap.3.2.1) erhaltenen Meßwerte und Partialdrucke wiedergegeben (Tab.1: K I, Tab.2:KII und Tab. 3: K III).

3.3 Bestimmung der porösen Struktur

In diesem Kapitel werden die experimentellen Einzelheiten der Untersuchungsmethoden, die zur Bestimmung der porösen Struktur der untersuchten Katalysatoren dienten, wiedergegeben.

3.3.1 Bestimmung des Porenvolumens

Die Ermittlung des Porenvolumens erfolgte aus der Differenz des scheinbaren und spezifischen Volumens bzw. aus den entsprechenden Dichtewerten der Katalysatoren.

Zunächst wurde die wahre Dichte des pulverförmigen NiO pyknometrisch mit Benzol als Meßflüssigkeit bestimmt.
Es gilt die Beziehung :

$$\varrho_w = \frac{g}{V_{Py} - \frac{(G - g)}{\varrho_{Fl}}} \qquad [g \cdot cm^{-3}]$$

g = Einwaage des Kontaktes [g]
G = Meßflüssigkeit + Einwaage Kontakt in [g]
V_{Py} = Volumen des Pyknometers [cm^3]
ϱ_{Fl} = Dichte der Meßflüssigkeit [$g \cdot cm^{-3}$]

Der reziproke Wert von ϱ_w entspricht dem spezifischen Volumen der kompakten Substanz :

$$V_w = \frac{1}{\varrho_w} \qquad [cm^3 \cdot g^{-1}]$$

Zur Bestimmung wird ein Pyknometer mit Normalschliff an eine evakuierbare Destillationsapparatur angeschlossen. Die Meßflüssigkeit (Benzol mit ϱ_{Fl} = 0,8788 g/cm^3) wird im Vakuum in das Pyknometer destilliert.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben [92] wurde für die wahre Dichte des NiO ϱ_w = 7,45 g/cm^3 erhalten. Das spezifische Volumen des kompakten NiO beträgt dann V_w = 0,134 cm^3/g.

Für pulverförmiges Braunoxid wurde als Dichte - Wert ϱ = 4,30 g/cm^3 benutzt [63].

Die nach der Hg - Verdrängungsmethode [90] ermittelten Werte für das äußere Katalysatorvolumen sind unbrauchbar, da im Vakuum erhebliche Mengen Hg in die porösen Katalysatorkörper eindringen.

Daher wurde das äußere Katalysatorvolumen der zylinderförmigen NiO - und Braunoxid - Katalysatoren mit einer Mikrometerschraube ausgemessen. Die Ablesegenauigkeit betrug 0,001 cm - 0,002 cm (Fehlerberechnung s. Anhang III).

3.3.2 Adsorptionsmessungen nach BET

Oberflächenbestimmungen nach BET (Kap. 2.3.4) erfolgten mit Hilfe einer Adsorptionsapparatur, die an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben wurde [93)94)].

Sie besteht im wesentlichen aus der Adsorptionsbirne und einem Büretten- und Manometersystem zur Dosierung des Adsorbats und Bestimmung der adsorbierten Gasmenge. Die Meßvorrichtung ist für die Verwendung von n - Butan als Adsorbat konstruiert.

Zunächst wird die in der Adsorptionsbirne befindliche Probe bei 250°C und 10^{-3} Torr 1 Stunde lang ausgeheizt. Zur Messung befindet sich die Adsorptionsbirne in einem Eis-Wasser-Bad. Die Adsorption des n - Butan wird also bei 0°C durchgeführt. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes erfolgt innerhalb von 10 bis 30 Minuten.

Zur Messung wurden 10 g NiO bzw. 4,98 g Braunoxid eingesetzt.

3.3.3 Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der Porenverteilung

Zur Ermittlung der Porenverteilung wurden Adsorptionsmessungen im wesentlichen unter den in Kap. 3.3.2 angegebenen Bedingungen an NiO bzw. Braunoxid mit n - Butan durchgeführt.

Zum Unterschied zur BET - Messung wird hier die Adsorptionsisotherme bis zum relativen Druck $p/p_o \approx 1$ aufgenommen. Die Auswertung dieser Adsorptionsisotherme erfolgt mit Hilfe der KELVIN/Gleichung (Gl. (46)).

Es ist zweckmäßig, den Faktor $\frac{2\sigma \cdot V \cdot \cos\varphi}{RT}$ aus Gl. (46) zu einer Konstanten B zusammenzufassen, für die unter den folgenden Voraussetzungen der Wert $B = 1{,}258 \cdot 10^{-7}$ cm erhalten wurde [95]:

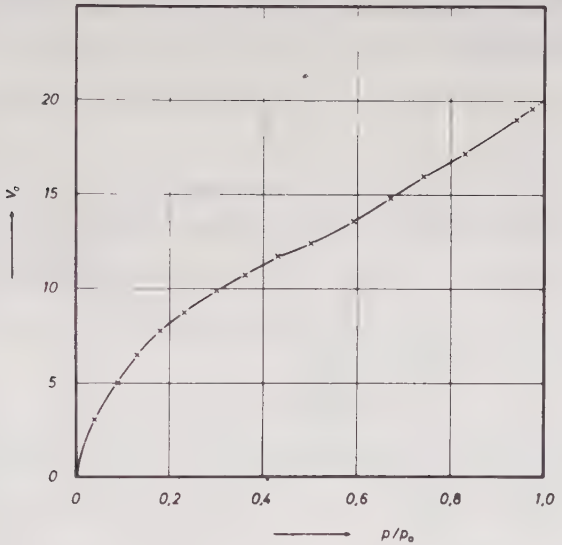
a) Das Molvolumen V wurde unter der Annahme berechnet, daß die Dichte des Adsorbats im adsorbierten Zustand gleich der des n - Butan bei 0°C, $\varrho = 0{,}602$ cm^3/g, ist. Es wird hierbei nicht berücksichtigt, daß sich das Adsorbat in den Kapillaren unter extremen Druckverhältnissen befindet [96].

b) Für die Oberflächenspannung des n - Butans bei 0°C findet man $\sigma = 14{,}84$ dyn/cm [95].

c) Es wird vorausgesetzt, daß in den Kapillaren vollständige Benetzung durch das flüssige Adsorbat erfolgt und damit der Benetzungswinkel $\varphi = 0°$ bzw. $\cos\varphi = 1$ beträgt. Für ein unpolares Adsorbat dürfte diese Annahme zutreffen, obgleich Anzeichen vorliegen, daß der Benetzungswinkel durchaus endliche Werte annehmen kann [93].

Die an den verschieden stark gepreßten NiO - Katalysatoren erhaltenen Adsorptionsisothermen weisen im Bereich hoher relativer Drucke ($p/p_o = 0{,}9 - 1$) einen fast senkrechten Anstieg auf. Dadurch wird die Extrapolation auf die zur Auswertung erforderliche Adsorbatmenge beim Sättigungsdruck $p/p_o = 1$ unmöglich.

Der Braunoxid - Kontakt zeigt dagegen eine auswertbare Adsorptionsisotherme (Abb. 6) :



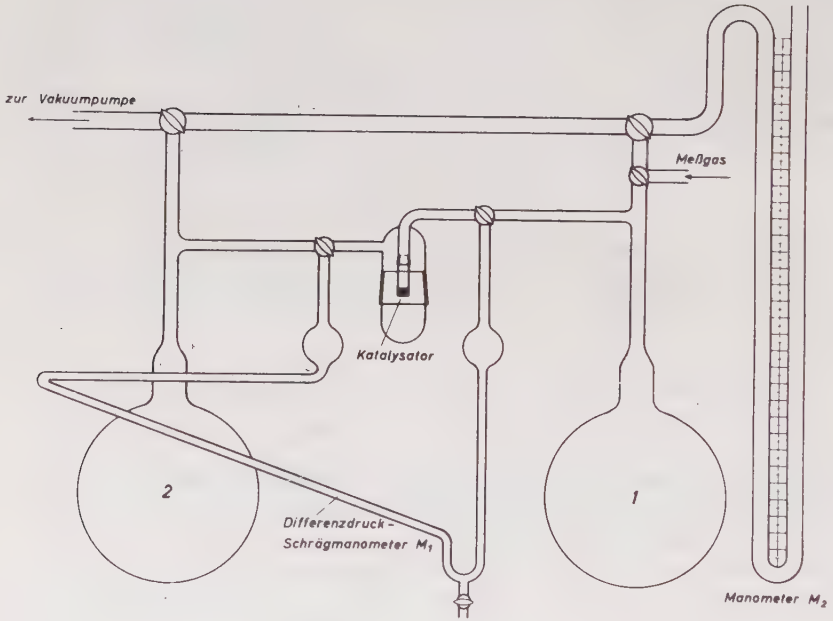
Adsorptionsisotherme des n - Butan
(Adsorbens: Braunoxid - Kontakt)

Abb. 6

Bei der Extrapolation auf den Sättigungsdruck $p/p_o = 1$ erhält man für das Sättigungsvolumen $v_s = 20{,}0\ cm^3$, das sich auf die eingewogene Katalysatormenge von 4,98 g bezieht. Diese Adsorptionsisotherme gestattet die Ermittlung der Porenverteilung (Kap. 2.3.5).

3.3.4 Bestimmung mittlerer Makroporenradien

Die Messungen zur Bestimmung mittlerer Makroporenradien (Kap. 2.3.6) wurden mit der in Abb. 7 wiedergegebenen Apparatur durchgeführt.



Apparatur zur Bestimmung des mittleren Porenradius

Abb. 7

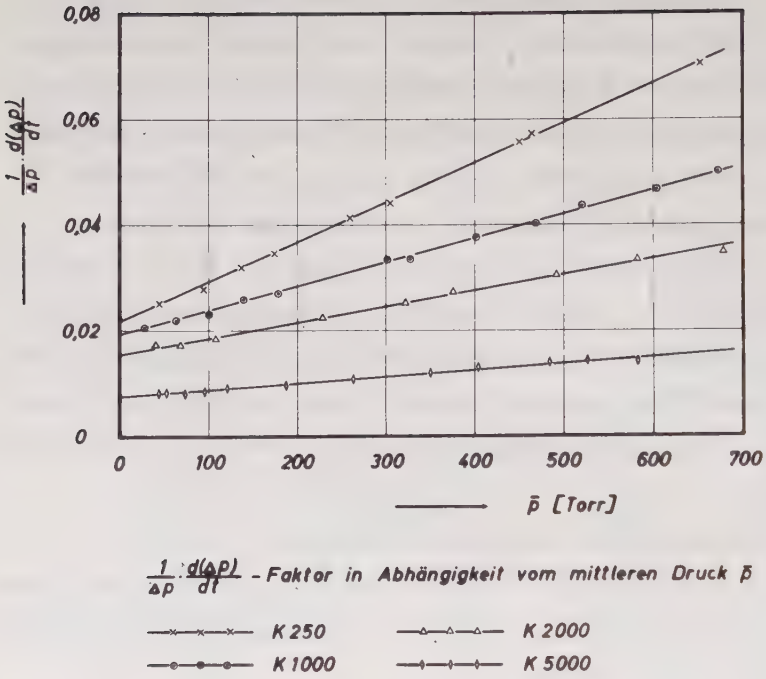
In die Verbindungsleitung zwischen die Glaskolben 1 und 2 von je 1,5 l Inhalt wird der zu untersuchende zylinderförmige Katalysatorkörper vakuumdicht eingekittet.

Zu Beginn der Messung wird in die evakuierte Apparatur eine geringe Menge Meßgas (Luft) eingelassen, so daß zwischen den beiden Kolben ein Differenzdruck entsteht. Dieser sucht sich durch die Poren des Prüfkörpers auszugleichen. Der sich ändernde Differenzdruck wird in Abhängigkeit von der Zeit am Schrägmanometer M_1 abgelesen. Die durchgeströmte Gasmenge hängt sowohl von der Druckdifferenz Δp, als auch vom mittleren Druck $\bar{p}$ ab. Letzterer kann als arithmetisches Mittel der Anfangsdrucke in den beiden Glaskolben oder nach Druckausgleich am Manometer M_2 abgelesen werden. Diese Messungen werden bei verschiedenen mittleren Drucken (bis ca. 700 Torr) durchgeführt.

Zur Auswertung wird die Differenzdruckabnahme in Form von $\ln \Delta p$ gegen die Zeit t aufgetragen. Für jeden mittleren Druck erhält man dann eine Gerade, deren Richtungsfaktor $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ beträgt (Kap. 2.3.6.3).

Für die Ermittlung der Porenradien wird nun der Faktor $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ gegen den mittleren Druck $\bar{p}$ aufgetragen.

Wie Abb. 8 (Seite 92) zeigt, ergeben sich Geraden, aus denen der Anteil der laminaren Strömung $\dot{n}_p$ bei einem beliebigen Druck $\bar{p}$ und $\dot{n}_o$ = Anteil der Gleitung bei $\bar{p} = 0$ am transportierten Gesamtstrom erhalten werden.



$\frac{1}{\Delta p}\frac{d(\Delta p)}{dt}$ - Faktor in Abhängigkeit vom mittleren Druck $\bar{p}$

Abb. 8

Mit den Werten für $\dot{n}_p$ und $\dot{n}_o$, sowie der Viskosität der Luft η_Z = 184,2 µP (Poise) und der mittleren Molekulargeschwindigkeit der Luft $\bar{w}$ = 44.690 cm/s bei 21,5 °C wurden nach Gl. (52) mittlere Porenradien berechnet.

Der Druck wird hier in absoluten Einheiten eingesetzt (µb = dyn/cm^2). Für die Umrechnung gilt 1µ = 0,750·10^{-3}Torr.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die im Kapitel 2.1 dargelegten theoretischen Beziehungen über den Einfluß des Stofftransports auf chemische Umsetzungen an porösen Katalysatoren sind an den untersuchten Beispielen erfüllt.

Diese Feststellung ergibt sich bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in den folgenden Kapiteln.

4.1 Untersuchungen an NiO - Preßkatalysatoren

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der beim katalytischen N_2O - Zerfall an verschieden stark gepreßten porösen NiO - Katalysatoren durchgeführten Messungen wiedergegeben.

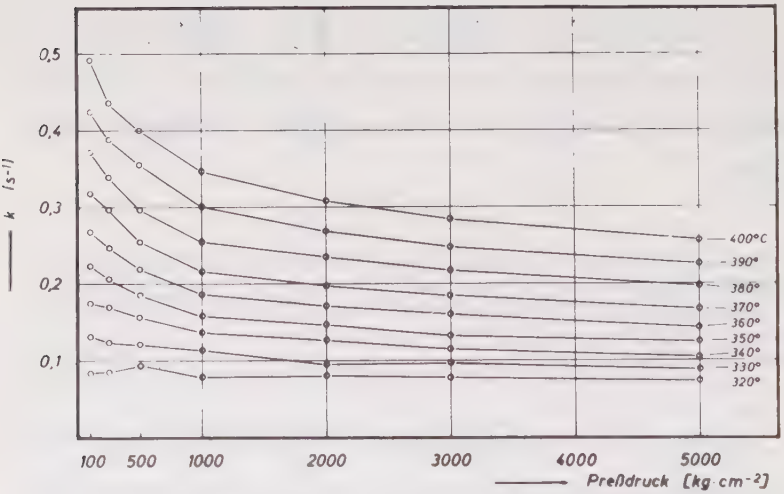
Die Auswertung erfolgt unter Anwendung der für Reaktionen mit Molzahländerung abgeleiteten theoretischen Beziehungen (Kap. 2.1.3).

Außerdem werden Zusammenhänge zwischen der porösen Struktur der Katalysatoren und den auf reaktionskinetischem Wege erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten diskutiert.

4.1.1 Katalytische Wirksamkeit

Die RG - Konstanten, die an NiO - Preßkatalysatoren der Grössen L = 0,70 - 0,94 cm aus den N_2O - Zerfallsmessungen mit Hilfe von Gl. (36) bzw. Gl. (37) erhalten wurden (Anhang I, Tab. 1a - 1g), sind ein Maß für die effektive katalytische Wirksamkeit dieser Katalysatoren.

In Abb. 9 sind diese RG - Konstanten in Form der k - Werte (Kap. 3.1.3) in Abhängigkeit vom Preßdruck aufgetragen.



Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des N_2O - Zerfalls an verschieden stark gepreßten NiO - Katalysatoren

Abb. 9

Diese Form der Auftragung ergibt eine unmittelbare Vergleichsmöglichkeit der katalytischen Wirksamkeiten bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Preßdruck.

Im Bereich hoher Meßtemperaturen sinkt die katalytische Wirksamkeit stark mit zunehmendem Preßdruck. Zu niedrigen Temperaturen hin nimmt der Einfluß des Preßdruckes ab. Bei $\vartheta \leq 320^{\circ}C$ ist schließlich die katalytische Wirksamkeit unabhängig vom Preßdruck.

Andererseits ergaben Oberflächenbestimmungen nach der BET - Methode (Kap. 3.3.2) und Bestimmungen des Porenvolumens, daß an diesen Katalysatoren keine Oberflächenänderungen, aber eine Abnahme des Porenvolumens mit zunehmendem Preßdruck auftritt (Kap. 4.1.6.1).

Das Absinken der katalytischen Wirksamkeit mit zunehmendem Preßdruck im Bereich hoher Meßtemperaturen kann also nur auf Stofftransporthemmungen des chemischen Umsatzes zurückzuführen sein.

Mit zunehmendem Preßdruck (abnehmendem Porenvolumen) werden offensichtlich die Bedingungen für den Stofftransport im porösen Gefüge ungünstiger.

In diesem Temperaturbereich ist also die effektive Stofftransportgeschwindigkeit kleiner als die reaktionskinetisch mögliche Reaktionsgeschwindigkeit (Kap. 2.1.5). Im Katalysator-

inneren tritt als Folge Konzentrationsverarmung der Reaktionsteilnehmer auf, die zur Herabsetzung der Umsatzgeschwindigkeit führt (Kap. 2.1.2 und Kap. 2.1.5).

Im Bereich der tiefsten Meßtemperaturen besteht dagegen praktisch keine Abhängigkeit vom Preßdruck. Es ist anzunehmen, daß hier die Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit groß genug und damit die an der inneren Katalysatoroberfläche ablaufende chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

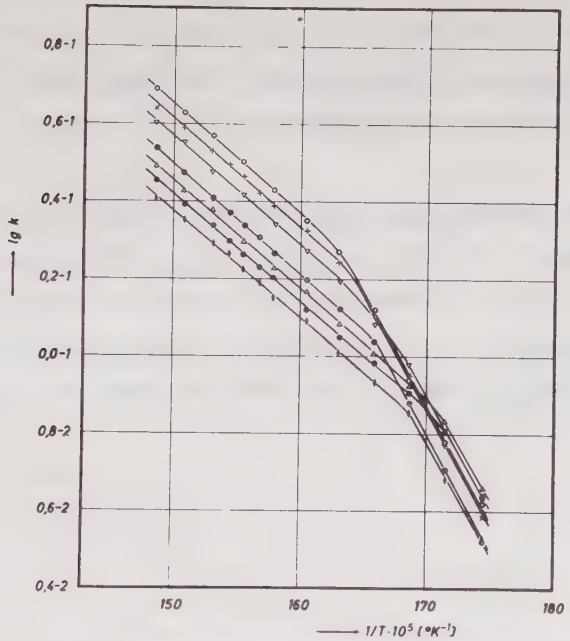
Diese Annahme wird durch den Vergleich der RG - Konstanten, die an Katalysatoren unterschiedlicher Größe erhalten wurden, im folgenden Kapitel bestätigt.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten

Trägt man in der üblichen Weise die Logarithmen der RG - Konstanten k in Form von lg k gegen die reziproke Temperatur auf (Kap. 2.1.5; Gl. (28)), so erhält man, wie Abb. 10 (S.97) zeigt, zwei Scharen von Geraden.

Die Steigung der Geraden im Bereich der tieferen Temperaturen (300° - 330°C) ergibt nach Gl. (28) eine Aktivierungsenergie von 27 - 28 kcal/Mol·grd. Dieser Wert stellt offensichtlich die normale AE dar, die auch an den Katalysatoren

geringer Schichtdicke (L = 0,24 - 0,32 cm) und an pulverförmigem NiO erhalten wurde. Die Aktivitätswerte (k_v) dieser Katalysatoren (Anhang I, Tab. 2a - 2g) behalten jedoch bis zu 380°C die normale Temperaturabhängigkeit.



Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k in logarithmisch - hyperbolischer Darstellung

Abb. 10

Bezieht man sämtliche Aktivitätswerte, die diese Temperaturabhängigkeit zeigen, auf 1 g Katalysatorsubstanz, so fallen die k_g-Werte gleicher Temperatur zusammen (Anhang I,Tab.2a-2g). Es ergibt sich eine einzige ARRHENIUS - Gerade.

Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Steigung der Kurven in Abb. 10 ab. Nach einem Übergangsgebiet stellt sich wieder geradliniger Verlauf ein. Diese zweite Geradenschar zeigt deutlich die Abstufung der katalytischen Wirksamkeiten mit steigendem Preßdruck. Die größte katalytische Wirksamkeit weist der mit 100 kg/cm^2 gepreßte Katalysator auf. Die Geraden der anderen Katalysatoren ordnen sich mit steigendem Preßdruck zu niedrigeren Werten der Wirksamkeit an.

Aus der Steigung dieser Geradenschar erhält man nach Gl.(28) eine effektive Aktivierungsenergie Q_{eff} = 13,0 - 13,5 kcal/Mol. In diesem Gebiet, in dem die Reaktion offensichtlich stark diffusionsgehemmt ist, fällt also die Temperaturabhängigkeit des Gesamtvorganges auf den halben Wert der normalen AE (Kap.2.1.5; Gl. (29)).

4.1.3 Nutzungsgrad

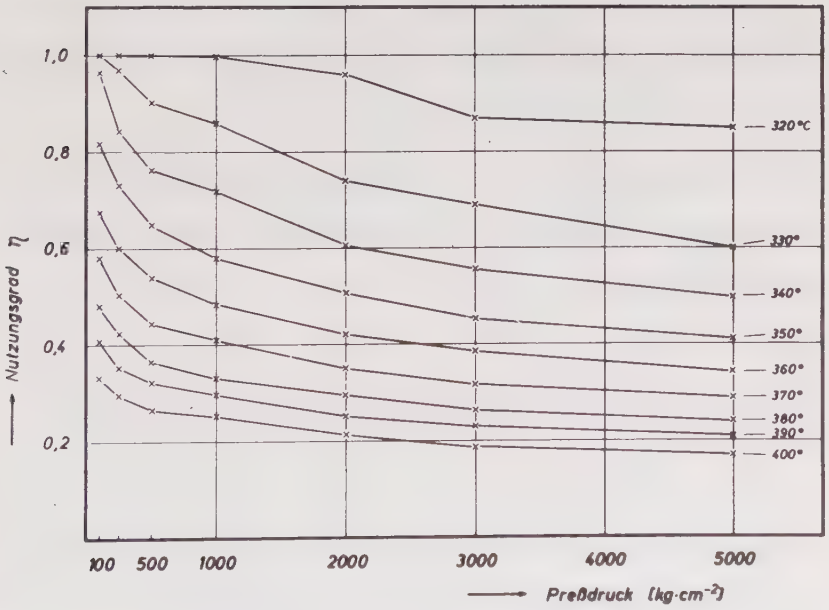
Im Bereich der Diffusionskinetik tritt infolge des Zurückbleibens der Stofftransportgeschwindigkeit im Inneren des Katalysators Konzentrationsverarmung an reagierendem Substrat auf (Kap. 2.1.2 und Kap. 2.1.3). Damit sinkt der für die Umsetzung voll genutzte Anteil der inneren Oberfläche.

Einen Ausdruck für die effektiv nutzbare Oberfläche stellt der Nutzungsgrad dar (Kap. 2.1.2.1; Gl. (4) u. Gl. (6)). Er

ist u.a. definiert als das Verhältnis der diffusionsgehemmten, effektiven RG - Konstanten k_{eff} (Kap.2.1.2.1; Gl. (5) u. Kap. 3.1.3), zur RG - Konstanten k_v (Kap.2.1.2; Gl. (1) u. Kap. 3.1.3) der ungehemmten Reaktion.

4.1.3.1 Abhängigkeit des Nutzungsgrades vom Preßdruck bei verschiedenen Temperaturen

In Abb. 11 sind die bei verschiedenen Meßtemperaturen erhaltenen Werte für den Nutzungsgrad η gegen den Preßdruck aufgetragen.



Abhängigkeit des Nutzungsgrades vom Preßdruck

Abb. 11

Der Verlauf der Kurven gleicher Temperatur zeigt eine deutliche Abnahme des Nutzungsgrades η mit steigendem Preßdruck. Außerdem ist zu ersehen, daß diese Kurven mit zunehmender Temperatur zu niedrigen η - Werten angeordnet sind.

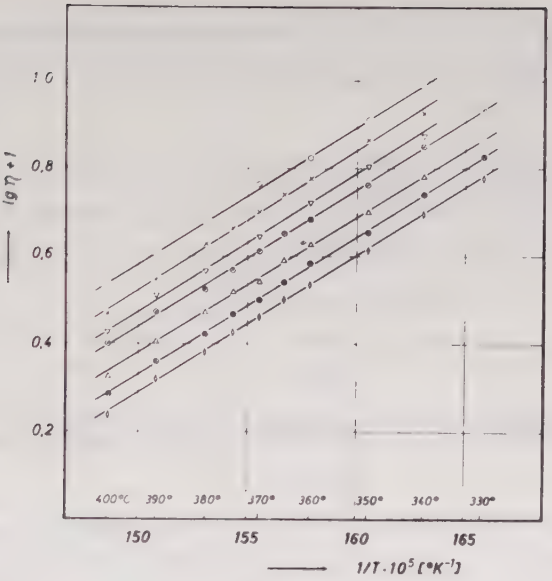
Während zum Beispiel der mit 100 kg/cm^2 gepreßte Katalysator bei 330^{o}C den Nutzungsgrad η = 1 aufweist, also volle Nutzung der inneren Oberfläche stattfindet, ist der Nutzungsgrad bei 400^{o}C auf η = 0,33 gesunken. Hier sind effektiv nur noch 33 % der inneren Katalysatoroberfläche an der Reaktion beteiligt.

Der mit 5000 kg/cm^2 gepreßte Katalysator zeigt bereits bei 320^{o}C eine Erniedrigung des Nutzungsgrades auf η = 0,85 und bei 400^{o}C beträgt er nur noch η = 0,17.

Der Nutzungsgrad der untersuchten Katalysatoren nimmt also sowohl mit zunehmendem Preßdruck als auch mit steigender Temperatur ab.

4.1.3.2 Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades

Da der Nutzungsgrad als das Verhältnis von zwei RG - Konstanten definiert ist, läßt sich seine Temperaturabhängigkeit ebenfalls im ARRHENIUS - Diagramm wiedergeben (Abb. 12, S. 101):



Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades

Abb. 12

Die Geraden der einzelnen Katalysatoren sind mit steigendem Preßdruck folgerichtig zu niedrigen η - Werten hin angeordnet und weisen innerhalb geringer Abweichungen einheitliche Steigung auf. Aus der Steigung erhält man nach Gl. (28) für den Temperaturexponenten 13,0 - 14,0 kcal/Mol.

Dieser Wert entspricht in guter Übereinstimmung der im stark diffusionsgehemmten Gebiet theoretisch geforderten Differenz aus normaler AE (Q_o = 27 - 28 kcal/Mol; Kap. 4.1.2)

und effektiver, durch Diffusionseinflüsse verfälschter AE (Q_{eff} = 13,0 - 13,5 kcal/Mol; Kap. 4.1.2).

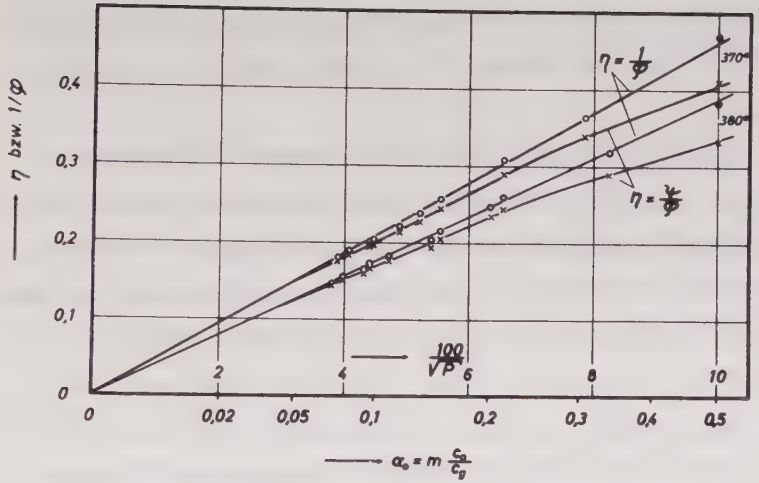
Die in Abb. 12 gewählte Art der Auftragung ist besonders für praktische Zwecke vorteilhaft, da sie innerhalb bestimmter Grenzen eine einfache Extrapolation von η - Werten für interessierende Temperaturen gestattet.

4.1.3.3 Abhängigkeit des Nutzungsgrades vom Gasdruck

Zur Darstellung der Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades werden zunächst die an K 250, K 1000, K 2000 und K 5000 bei verschiedenen Gasdrucken (100 Torr N_2O bis 750 Torr durch Argonzusatz) bestimmten RG - Konstanten $k_{eff}(P)$ (Anhang I; Tab. 3a - 3d) auf die k_v- Werte (Anhang I; Tab. 2a - 2g) der entsprechenden Temperaturen bezogen.

Die so erhaltenen Nutzungsgrade $\eta(P)$ (Anhang I; Tab. 4a - 4d) trägt man gegen $1/\sqrt{P}$ bzw. $\alpha_o = m \cdot c_o/c_g = m \cdot p_o/P$ (P- u. α_o- Werte Anhang I; Tab. 4a - 4d) auf (Kap. 2.1.3.4 u. Kap. 2.1.4).

In Abb. 13 sind als Beispiel die am K 1000 bei 370° und 380°C ermittelten $\eta(P)$ - Werte in dieser Form aufgetragen.



Nutzungsgrad η und korrigierte $1/\varphi$ - Werte des K 1000 bei 380°C und 370°C in Abhängigkeit vom Argonzusatz

Abb. 13

Bei hohem Fremdgaszusatz (über 400 Torr) liegen die $\eta_{(P)}$ - Werte nahezu auf Geraden. Hier wird also die Druckabhängigkeit von η annähernd richtig wiedergegeben (Kap.2.1.4).

Mit abnehmendem Gasdruck biegen jedoch die $\eta_{(P)}$ - Kurven immer mehr vom geradlinigen Verlauf ab. Dieses anomale Druckverhalten des Nutzungsgrades bei geringen Gasdrucken wird durch die in den Poren auftretende Konvektion verursacht, die ihrerseits auf die Volumenvermehrung während der Reaktion zurückzuführen ist (Kap. 2.1.3).

Der Einfluß der Konvektion auf den Nutzungsgrad wird nach Gl. (23) durch den Strömungsfaktor ψ beschrieben. Die Berech-

nung der ψ -Faktoren erfolgt nach Gl. (22) aus den Werten des Arguments α_o (Anhang I; Tab. 4a - 4d).

Mit diesen ψ -Faktoren werden nach Gl. (23) nun die $\eta_{(P)}$- in $1/\varphi$ -Werte umgerechnet (Anhang I; Tab. 4a - 4d). Auf diese Weise wird der Einfluß der Konvektion auf den Nutzungsgrad rechnerisch eleminiert. Man erhält also "korrigierte" Nutzungsgrade, die denen im volumenbeständigen Fall entsprechen.

Diese $1/\varphi$ - Werte werden ebenfalls gegen $1/\sqrt{P}$ bzw. α_o aufgetragen (Abb. 13). Sie liegen praktisch auf Geraden und geben damit die normale Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades richtig wieder (Kap. 2.1.4). Auf unendliche Drucke extrapoliert gehen diese Geraden durch den Nullpunkt des Koordinatensystems.

Der Strömungsfaktor ψ wurde ursprünglich für den Fall starker Diffusionshemmung ($\eta \leqq 0{,}375$) eingeführt (Kap.2.1.3.4). Streng genommen dürfte daher die Eleminierung des Konvektionseinflusses nur in diesem Bereich durchgeführt werden. Tatsächlich ergeben sich bei wesentlich höheren η - Werten Abweichungen, die jedoch bis $\eta \approx 0{,}45$ nicht erheblich sind.

In der gleichen Weise wie beim K 1000 (Abb. 13) wurden die $\eta_{(P)}$- Werte der untersuchten Katalysatoren K 250, K 1000, K 2000 und K 5000 in $1/\varphi$ - Werte umgerechnet und gegen

$100/\sqrt{P}$ bzw. α_o aufgetragen (Werte für P, α_o, ψ_α, $\eta_{(P)}$ und $1/\varphi$ Anhang I; Tab. 4a - 4g).

Für jede Temperatur, bei der $\eta_{(P)} \lessapprox 0{,}45$, erhält man eine $1/\varphi$ - Gerade. Damit wird die Druckabhängigkeit des "korrigierten" Nutzungsgrades ($1/\varphi$) an den untersuchten Katalysatoren richtig wiedergegeben (Kap. 2.1.4).

Die Anwendung der theoretischen Beziehungen, die den Einfluß der Konvektion beschreiben, gestattet also die Ermittlung von Nutzungsgraden ($1/\varphi$), welche "quasi volumenbeständigen" Bedingungen entsprechen.

Unter diesen Voraussetzungen besteht die Möglichkeit, aus den $1/\varphi$ - Werten effektive Diffusionskoeffizienten zu ermitteln (Kap. 2.1.3.4).

4.1.4 Effektive Diffusionskoeffizienten

Zur Ermittlung der für das poröse Gefüge charakteristischen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} kann für "quasi volumenbeständige" Bedingungen im Bereich $\varphi \gtrapprox 3$ Gl. (15) herangezogen werden. Umgeformt ergibt sie mit Gl. (14) :

$$D_{eff} = \frac{1}{\varphi^2} \cdot L^2 \cdot k_v$$

Für die Berechnung von D_{eff} entnimmt man der $1/\varphi$ - Geraden den extrapolierten $1/\varphi$ - Wert beim Gesamtdruck P = 760 Torr. Mit k_v, der wahren RG - Konstanten des betreffenden Katalysators bei gleicher Temperatur, und seiner Zylinderlänge L ergibt sich dann D_{eff} für diese Temperatur und 1 atm Druck.

Zum Beispiel erhält man für K 1000 bei 380°C mit $1/\varphi_{(760)} = 0{,}141$, L = 0,70 cm und $k_v = 0{,}985\ s^{-1}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{eff} = 0{,}0096\ cm^2 \cdot s^{-1}$.

Die auf diesem Wege erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind wegen der Berücksichtigung des Strömungsfaktors frei von Konvektionseinflüssen und deshalb charakteristisch für das poröse Gefüge der untersuchten NiO - Preßkatalysatoren.

In Tab. 1 sind diese D_{eff} - Werte der Katalysatoren K 250, K 1000, K 2000 und K 5000 wiedergegeben.

Tab. 1

Temp.[°C]	D_{eff} $[cm^2 \cdot s^{-1}]$			
	K 250	K 1000	K 2000	K 5000
400	0,0244	0,0098	0,0083	0,0061
390	0,0242	0,0097	0,0082	0,0060
380	0,0238	0,0096	0,0081	0,0059
375	0,0237	0,0095	0,0080	0,0058
370	0,0235	0,0094	0,0079	0,0058
365	-	0,0094	0,0079	0,0057

Diese D_{eff} - Werte sind mit einem relativen Fehler $\frac{D_{eff}}{D_{eff}} \approx 3\ \%$ behaftet (Fehlerbetrachtung in Anhang III).

4.1.4.1 Abhängigkeit vom Gasdruck

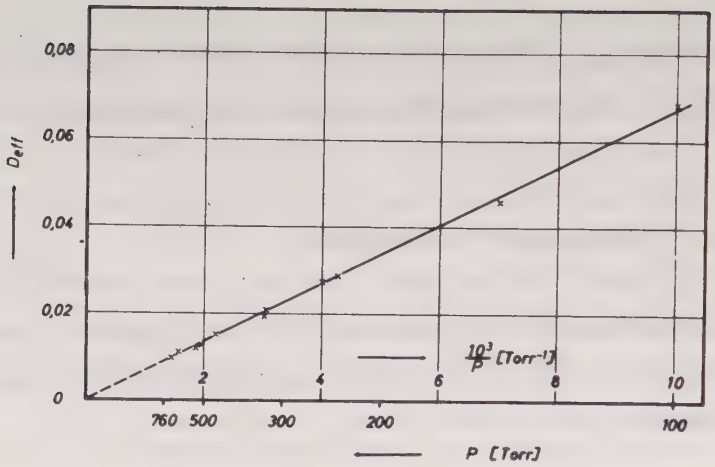
In der kinetischen Gastheorie ergibt sich für den normalen Gasdiffusionskoeffizienten umgekehrte Proportionalität vom Gasdruck (Kap. 2.1.4).

In porösen Systemen ist nur dann mit der Druckabhängigkeit der normalen Gasdiffusion zu rechnen, wenn die Porendurchmesser ein Vielfaches der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Gasmoleküle betragen.

Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit der erhaltenen D_{eff} wurden aus den korrigierten $\eta_{(P)}$ - Werten der $1/\varphi$ - Geraden nach Gl. (15) effektive Diffusionskoeffizienten für verschiedene Gasdrucke errechnet.

In Abb. 14 sind diese für K 1000 bei 380°C ermittelten $D_{eff}(P)$ gegen 1/P aufgetragen.

Die in Abb. 14 wiedergegebenen $D_{eff}(P)$ - Werte des K 1000 und auch die der anderen untersuchten Katalysatoren verhalten sich umgekehrt proportional dem Gasdruck.



Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} des K1000 in Abhängigkeit vom Gasdruck bei 380°C

Abb. 14

In den Poren der NiO - Preßkatalysatoren findet also der Transport des N_2O durch normale Gasdiffusion statt.

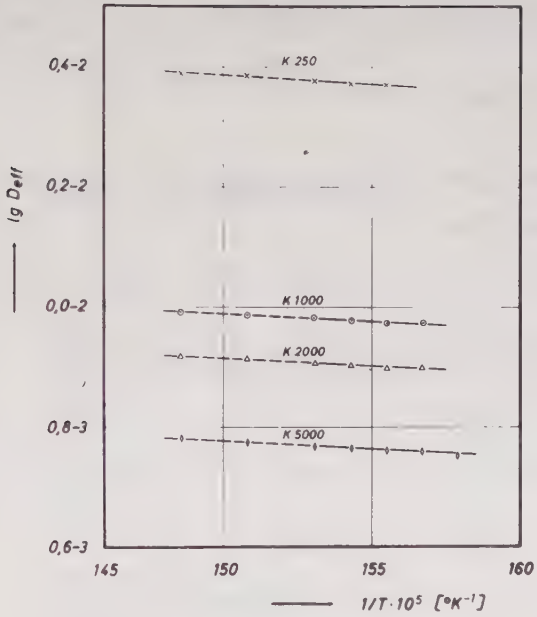
4.1.4.2 Temperaturabhängigkeit

Wie bereits aus Tab. 1 zu ersehen ist, steigen die D_{eff} - Werte mit zunehmender Temperatur.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von D_{eff} wird Gl. (30) in die folgende Form gebracht :

$$\frac{d \lg D_{eff}}{d\,(1/T)} = - \frac{Q_D}{2{,}303\ R}$$

In Abb. 15 ist demgemäß lg D_{eff} gegen 1/T aufgetragen:



Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten nach lg D/1/T

Abb. 15

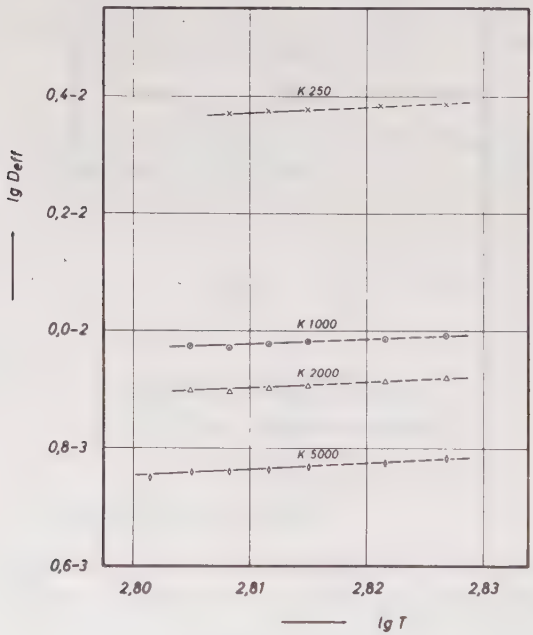
In dem hier untersuchten Temperaturgebiet ergeben die Werte Geraden.

Aus der mittleren Steigung dieser Geraden läßt sich für die Aktivierungsnergie der Diffusion $Q_D \approx 900$ cal/Mol·grd ermitteln.

Die Temperaturabhängigkeit von D_{eff} kann man auch durch Anwendung von Gl. (31) untersuchen. Durch Logarithmieren und Umformung wird aus Gl. (31) erhalten :

$$\lg D_{eff} = \text{const.} + n \cdot \lg T$$

Beim Auftragen von $\lg D_{eff}$ gegen $\lg T$ ergeben sich ebenfalls Geraden (Abb. 16) :



Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten nach $D = \text{const.} \cdot T^n$

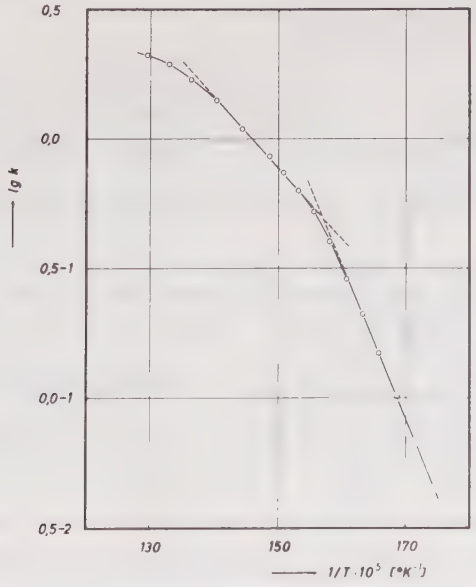
Abb. 16

Aus der Steigung dieser Geraden erhält man für den Exponenten n = 1,0 - 1,5.

Diese Werte sprechen ebenfalls dafür, daß der Transport des N_2O unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in den Poren durch normale Gasdiffusion erfolgt (Kap. 2.1.6). KNUDSENsche Diffusion ist dagegen auszuschließen, da für diese n = 0,5 gilt (Kap. 2.1.6).

4.1.5 Äußere Diffusionshemmung

An einem K 1000 NiO - Preßkatalysator, der ohne Glashülse zur Messung kam, wurde das Verhalten der katalytischen Wirksamkeit im erweiterten Temperaturbereich von 300° - 500°C untersucht. In Abb. 17 sind die erhaltenen RG - Konstanten wieder als Logarithmen gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.



Temperaturabhängigkeit der Reaktions - Geschwindigkeitskonstanten am K 1000 bis 500 °C

Abb. 17

Im unteren Temperaturbereich ergibt sich der normale Temperaturanstieg der RG - Konstanten, der in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der beschriebenen Untersuchungen für die AE der ungehemmten chemischen Reaktion Q_o = 27,5 kcal/Mol·grd liefert.

Bei mittleren Temperaturen erkennt man wieder die durch Diffusionseinflüsse hervorgerufene Erniedrigung der Temperaturabhängigkeit auf etwa die Hälfte ihres normalen Wertes.

Wie bereits zusammenhängend dargelegt wurde, zieht sich die Reaktion bei weiterer Temperatursteigerung immer mehr auf die äußeren Katalysatorbezirke zurück (Kap. 2.1.5). Schließlich dient nur noch die äußerste Oberflächenschicht des Katalysators als Reaktionsfläche.

In Abb. 17 tritt oberhalb 450°C abermals ein Absinken der Temperaturabhängigkeit auf. Bei 480° - 500°C ergibt die Steigung der Kurve für den Temperaturexponenten etwa 0,5 kcal.

Aus der geringen Temperaturabhängigkeit kann man schließen, daß hier nicht mehr die innere Diffusion, sondern bereits der Transport des N_2O zur äußeren Oberfläche durch die hydrodynamische Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der Transport des N_2O zur äußeren Katalysatoroberfläche wird im vorliegenden Falle dadurch besonders stark gehemmt, daß während der Reaktion auf Grund der Volumenvermehrung eine der Diffusion entgegengesetzte Strömung auftritt.

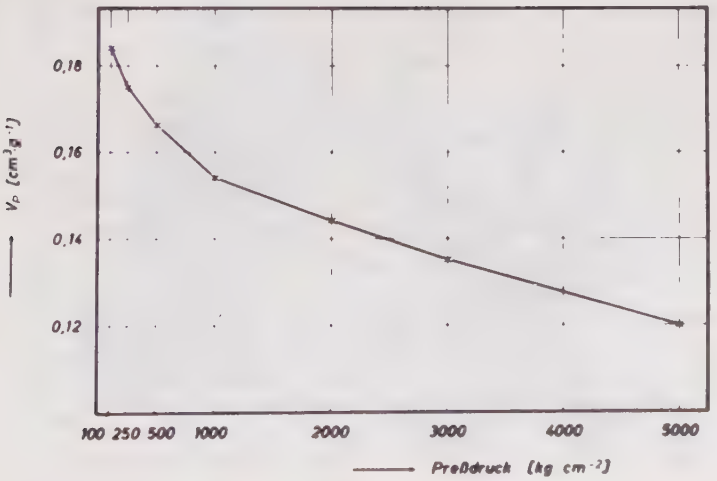
4.1.6 Poröse Struktur

Der Stofftransport in porösen Katalysatoren ist unter Berücksichtigung der herrschenden Reaktionsbedingungen wesentlich von der Art des Porensystems, das durch Porenvolumen, Porenausmaße und Porenverteilung charakterisiert wird, abhängig.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der an den NiO - Katalysatoren ausgeführten Untersuchungen der Porenstruktur und ihre Beziehungen zu den auf reaktionskinetischem Wege ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten wiedergegeben.

4.1.6.1 Porenvolumen und Oberfläche

Die ermittelten Porenvolumina der NiO - Katalysatoren (Kap. 3.3.1) sind in Abb. 18 gegen den Preßdruck aufgetragen:



Porenvolumen V_p in Abhängigkeit vom Preßdruck

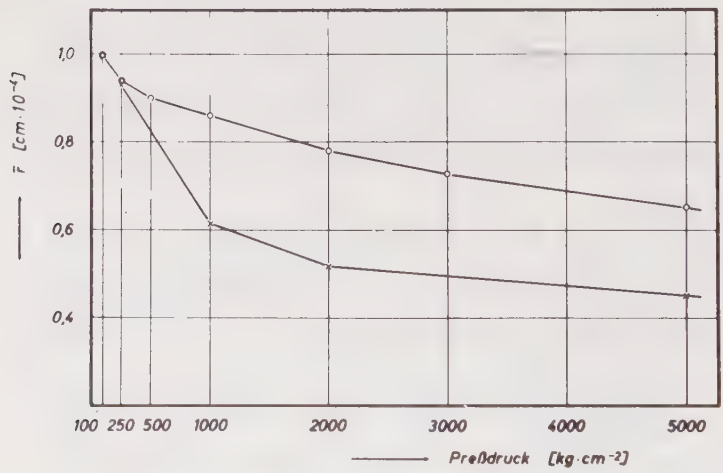
Abb. 18

Das relative Porenvolumen (Porosität) der Katalysatoren ist im Mittel nicht sehr groß. Es beträgt für K 100 58 % und sinkt mit zunehmendem Preßdruck auf 47 % beim K 5000.

Da die innere Oberfläche unabhängig vom Preßdruck zu 0,5 m^2/g ermittelt wurde (Kap. 3.3.2), ist die Abnahme des Porenvolumens ausschließlich auf eine Verringerung des Teilchenzwischenraumes zurückzuführen.

4.1.6.2 Mittlere Porenradien

Die mit Hilfe der Durchströmungsmethode (Kap. 2.3.6.2 u. Kap. 3.3.4) bestimmten mittleren Porenradien $\bar{r}$ sind in Abb.19 in Abhängigkeit vom Preßdruck aufgetragen.



Mittlere Porenradien $\bar{r}$ in Abhängigkeit vom Preßdruck

—x—x—x— *nach Durchströmungsmethode*

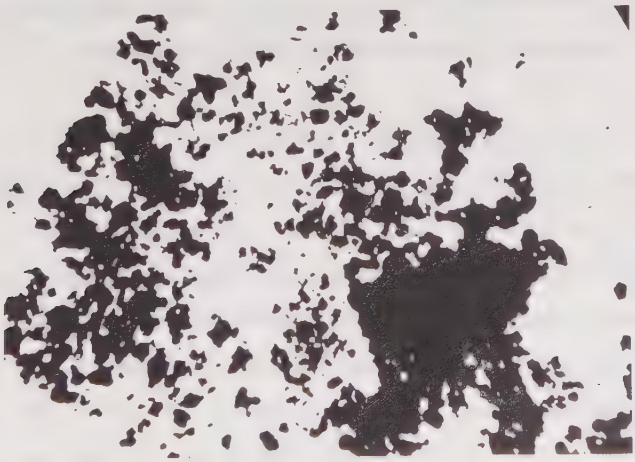
—•—•—•— *aus Porenvolumen errechnet*

Abb. 19

Der relativ schwach gepreßte K 250 weist einen mittleren Porenradius von $\bar{r} = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$ cm auf. Mit steigendem Preßdruck nimmt analog zum Verlauf der Porositätskurve der mittlere Porenradius ab und erreicht bei K 5000 den Wert $\bar{r} = 0{,}45 \cdot 10^{-4}$ cm .

Sind poröse Körper aus kompakten Einzelteilchen aufgebaut, so lassen sich durchschnittliche Porenradien auch unter Benutzung des "Haufwerk-Modells" (Kap. 2.1.7) und Gl. (33) aus der inneren Oberfläche und dem Porenvolumen berechnen.

Zur Kennzeichnung der Teilchen wurden daher elektronenmikroskopische Aufnahmen vom pulverförmigen NiO angefertigt (Abb. 20).



Elektronenmikroskopische Aufnahme des pulverförmigen NiO
(Vergrößerung = 1 : 10.000)

Abb. 20

Das verwendete NiO - Pulver besteht aus massiven, annähernd würfel- bzw. quaderförmigen Einzelteilchen. Die Mehrzahl der Teilchen besitzt Ausmaße von $0,5 \cdot 10^{-4}$ bis $0,7 \cdot 10^{-4}$ cm.

Die Porenstruktur der aus diesem NiO - Pulver hergestellten Preßlinge kann also in erster Näherung als Haufwerk dieser Teilchen angesehen werden. Die Zwischenteilchen-Hohlräume stellen dann die Poren dar.

Mit der hierfür gültigen Gl. (33) wurden durchschnittliche Porenradien berechnet und ebenfalls in Abb. 19 aufgetragen.

Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die mit der Strömungsmethode ermittelten Porenradien. Ihr relativer Abfall mit steigendem Preßdruck ist jedoch geringer.

4.1.6.3 Poröse Struktur und Diffusionskoeffizient

In diesem Kapitel werden Beziehungen zwischen der porösen Struktur der NiO - Preßkatalysatoren und den auf reaktionskinetischem Wege erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten diskutiert.

4.1.6.3.1 Labyrinth - Faktor

Zur Bestimmung des Labyrinth-Faktors χ ist der normale Gasdiffusionskoeffizient des N_2O in Ar bei den entsprechenden Reaktions-Temperaturen zu ermitteln.

In der Literatur konnten keine Angaben über diese Diffusionskoeffizienten gefunden werden. Daher wurden mit Hilfe Gl. (24) aus Viskositäts- und Dichtewerten [92)97)] zugehörige Gasdiffusionskoeffizienten errechnet. Einige dieser D_n-Werte wurden nach Gl. (31) auf die interessierenden Temperaturen extrapoliert. Die Berechnung von D_n - Werten ist für den vorliegenden Fall möglich (Kap. 2.1.4), da die beiden diffundierenden Gase Ar und N_2O ähnliche Werte für die mittlere freie Weglänge aufweisen ($\lambda_{Ar} = 9{,}88 \text{ cm} \cdot 10^6$; $\lambda_{N_2O} = 9{,}23 \text{ cm} \cdot 10^6$ bei 20°C [98)].

In Tab. 2 sind die auf reaktionskinetischem Wege bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) der untersuchten NiO - Katalysatoren den nach Gl. (24) errechneten Gasdiffusionskoeffizienten (D_n) des freien Gasraumes gegenübergestellt. Aus beiden ergibt sich der "freie Diffusionsquerschnitt" D_{eff}/D_n (Kap. 2.1.7). Außerdem enthält Tab. 2 den nach Gl. (34) errechneten Labyrinth-Faktor, der für das vorliegende Porensystem charakteristisch ist.

Tab. 2

Freier Diffusionsquerschnitt und Labyrinth-Faktor

Temp. [°C]	D_{eff} [$cm^2 \cdot s^{-1}$]	D_n [$cm^2 \cdot s^{-1}$]	D_{eff}/D_n	
K 250				
400	0,0244	0,52	0,0472	
390	0,0242	0,51	0,047	
380	0,0238	0,50	0,048	
375	0,0237	0,49	0,048	$\chi = 0,083$
370	0,0235	0,48	0,048	
K 1000				
400	0,00986	0,52	0,0191	
390	0,0097	0,51	0,0190	
380	0,0096	0,50	0,0192	
375	0,0095	0,49	0,0193	$\chi = 0,036$
370	0,0094	0,48	0,0193	
K 2000				
400	0,0083	0,52	0,0160	
390	0,0082	0,51	0,0161	
380	0,0081	0,50	0,0161	
375	0,0080	0,49	0,0163	$\chi = 0,031$
370	0,0079	0,48	0,0162	
K 5000				
400	0,0061	0,52	0,0117	
390	0,0060	0,51	0,0117	
380	0,0059	0,50	0,0118	
375	0,0058	0,49	0,0119	$\chi = 0,025$
370	0,0058	0,48	0,0119	
365	0,0058	0,47	0,0120	

Im Vergleich zu den normalen Gasdiffusionskoeffizienten liegen die D_{eff}- Werte der Katalysatoren durchweg um 2 Zehnerpotenzen tiefer. Dieser beträchtliche Unterschied macht deutlich, in welchem Ausmaße der freie Diffusionsquerschnitt durch Versperrungen, Porenverengungen und Windungen im porösen Gefüge gegenüber dem im freien Gasraum herabgesetzt wird.

Die ermittelten Labyrinth-Faktoren sind aus den gleichen Gründen 8 - 25 mal kleiner als die des Haufwerk - Modells ($\chi \approx 0{,}65$). Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die an verschiedenen in der Technik verwendeten porösen Kontakten und Trägermaterialien gefundenen Labyrinth-Faktoren (Kap. 2.1.7).

4.1.6.3.2 Effektiver Diffusionskoeffizient und mittlerer Porenradius

Ein weiterer empirischer Zusammenhang zwischen der Porenstruktur und den effektiven Diffusionskoeffizienten zeigt sich bei der Gegenüberstellung der D_{eff} - Werte (Tab. 2) mit den nach der Strömungsmethode bestimmten Porenradien (Abb. 23).

Die D_{eff}- Werte der NiO - Katalysatoren sind offensichtlich dem Quadrat ihrer mittleren Porenradien proportional

$$D_{eff} = f \cdot \bar{r}^{\,2} \qquad [cm^2 \cdot s^{-1}]$$

Der Proportionalitätsfaktor f hat die gleiche Dimension wie eine RG - Konstante ($[s^{-1}]$). Er beträgt zum Beispiel für D_{eff} bei 380°C $f = 2,7 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 10^6$ $[s^{-1}]$ und nimmt mit steigender Temperatur schwach zu.

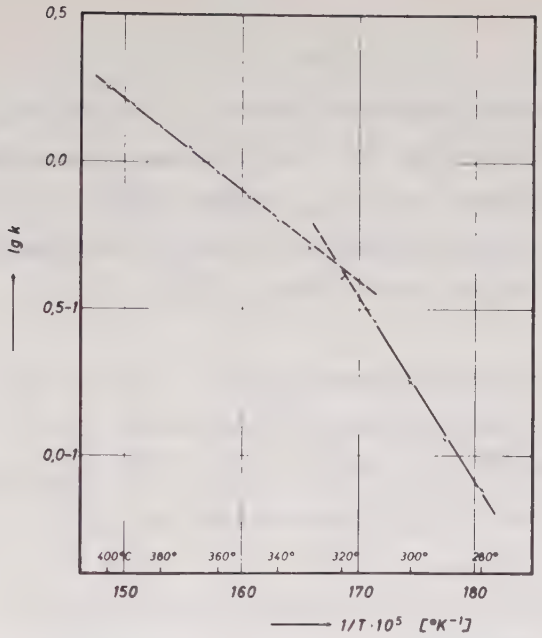
4.2 Untersuchungen am Braunoxid - Kontakt

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die am Braunoxid-Kontakt erhalten wurden, mitgeteilt.

Wie im Falle der Modelluntersuchung an porösen NiO - Preßkatalysatoren konnten auch hier Einflüsse der Diffusion auf die Umsatzgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden.

4.2.1 Temperaturabhängigkeit der RG - Konstanten

Die mit Hilfe der kinetischen Umsatzgleichung Gl. (40) aus den Meßwerten ermittelten und auf 1 cm^3 Kontaktvolumen bezogenen RG - Konstanten (Kap. 3.2.1) der Wassergaskonvertierung am Braunoxid - Kontakt I ($L = 0,95$ cm und $V = 0,76$ cm^3) sind in Abb. 21 logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen.



RG-Konstanten der Wassergaskonvertierung am Braunoxid-Kontakt K I in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 21

Auch hier sind wieder zwei Bereiche der Temperaturabhängigkeit zu erkennen.

Von 280° bis 310°C liegen die Werte auf einer Geraden, aus deren Steigung nach Gl. (28) eine Aktivierungsenergie von Q_o = 28,4 kcal folgt. An Braunoxid-Kontakten unterschiedlicher Größe wird gezeigt, daß diese AE die normale Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktion wiedergibt.

In diesem Temperaturbereich ist also die chemische Umsetzung der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Die innere Oberfläche des Katalysators wird für die chemische Reaktion voll genutzt.

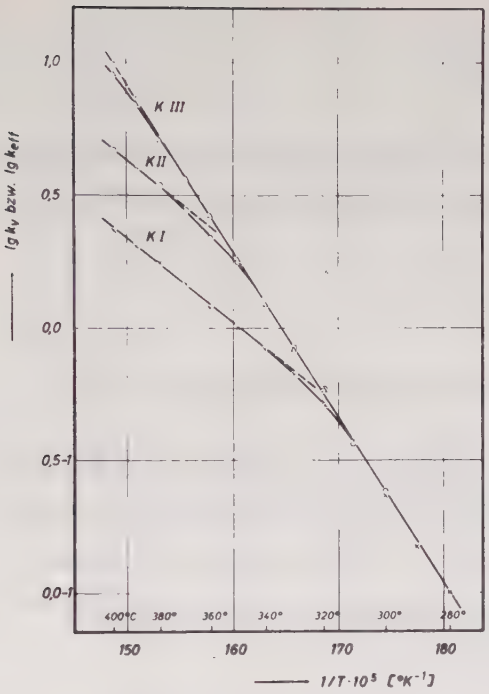
Mit zunehmender Temperatur fallen die RG - Konstanten vom geradlinigen Verlauf ab. Nach Durchlaufen eines Übergangsgebietes liegen die lg k_{eff}- Werte wieder auf einer Geraden, deren Steigung annähernd die Hälfte der normalen AE, nämlich 14,0 kcal/Mol ergibt (Kap. 2.1.5).

Diese Temperaturabhängigkeit von k_{eff} spricht dafür, daß oberhalb 340°C die Diffusion der Reaktionsteilnehmer im porösen Kontaktkörper der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtvorganges ist.

In Hinblick auf den Einfluß der Kontakt-Größe und zur Bestimmung des Nutzungsgrades (Kap. 2.1.2.1) wurden noch an zwei weiteren Braunoxid-Kontakten kleinerer Ausmaße (K II : L = 0,62 und K III : L = 0,33 cm) Umsatzmessungen durchgeführt.

Zum Vergleich wurden die an den Kontakten K I, K II und K III erhaltenen RG - Konstanten auf 1 cm^3 Kontaktvolumen bezogen und wieder logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (Abb. 22).

Im Gebiet der ungehemmten Reaktion fallen die Werte aller Kontakte zusammen und bilden eine einzige ARRHENIUS-Gerade mit einer AE von Q_o = 28,4 kcal/Mol . In diesem Bereich besteht also direkte Proportionalität zwischen Umsatzgeschwindigkeit und Kontaktmasse. Das bedeutet, daß diese AE die normale Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktion wiedergibt.



RG-Konstanten (k_v bzw. k_{eff}) der Wassergas-Konvertierung an den Braunoxid-Kontakten K I, K II und K III in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 22

Mit zunehmender Temperatur gelangen die Kontakte in der Reihenfolge abnehmender Größe in das Gebiet der Diffusionshemmung.

Während der größte Kontakt K I bereits bei 320°C Diffusionseinflüsse aufweist, treten diese am K II bei 360°C und am K III erst ab 380°C auf.

4.2.2 Nutzungsgrad

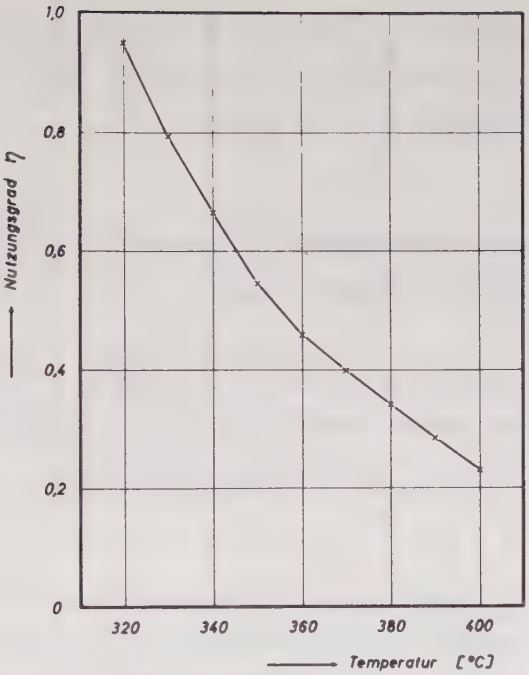
Zur weiteren Auswertung der Ergebnisse wird zunächst wieder der Nutzungsgrad und seine Temperaturabhängigkeit bestimmt.

4.2.2.1 Abhängigkeit von der Temperatur

Aus den RG - Konstanten (pro cm^3 Katalysatorvolumen) der diffusionsgehemmten (k_{eff}) und ungehemmten Reaktion (k_v; z.T. extrapoliert, Abb. 22) wurden für Kontakt K I nach Gl. (6) Nutzungsgrade bei verschiedenen Meßtemperaturen ermittelt.

Die so erhaltenen η - Werte sind in Abb. 23 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Bei 320°C beträgt hier der Nutzungsgrad nahezu noch $\eta \approx 1$. Mit steigender Temperatur nimmt η jedoch rasch ab, erreicht bei 350°C den Wert $\eta = 0{,}58$ und ist schließlich bei 400°C auf $\eta = 0{,}23$ abgesunken.



Nutzungsgrad η des Braunoxid-Kontaktes K I

Abb. 23

Auf indirektem Wege über Diffusionskoeffizienten, die durch Diffusionsmessungen bestimmt wurden, konnte bereits früher an einem Braunoxid-Kontakt gleicher Größe (L = 0,95 cm) für den Nutzungsgrad bei 350°C η = 0,49 und bei 500°C η = 0,09 erhalten werden [40].

Da in der Technik die Wassergas-Konvertierung im Temperaturbereich von 380° bis 500°C durchgeführt wird, ist bei Verwendung von Kontaktkörpern der üblichen Größe (0,8 - 1,0 cm)

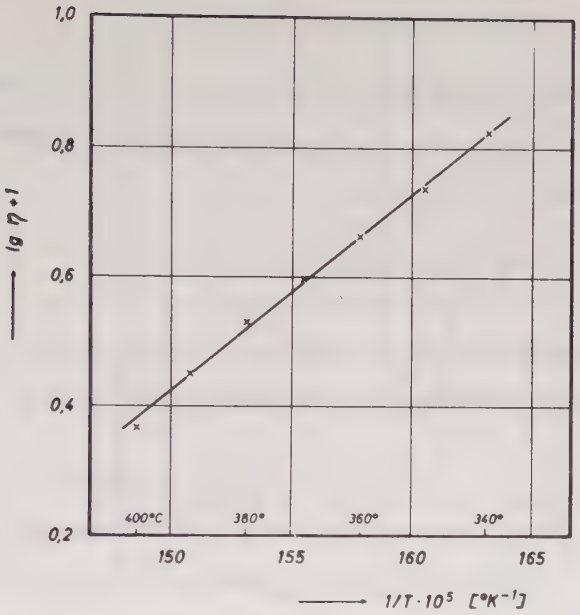
mit Nutzungsgraden von η = 0,5 - 0,1 zu rechnen. Das bedeutet aber, daß im industriellen Prozeß nur 10 - 50 % der eingesetzten Kontaktmasse genutzt werden.

4.2.2.2 Temperaturabhängigkeit in logarithmisch - hyperbolischer Darstellung

Im Temperaturbereich, in dem lg k_{eff} und k_v linear von 1/T abhängen, muß entsprechend der Definition des Nutzungsgrades (Gl.(6)) auch lg η eine lineare Abhängigkeit von 1/T ergeben.

Die Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades wird daher wie im Falle der Untersuchungen an NiO-Katalysatoren durch Auftragen von lgη gegen 1/T dargestellt (Abb. 24, Seite 127).

Aus der Steigung der Geraden erhält man nach Gl. (28) für den Exponenten der Temperaturabhängigkeit 14,1 kcal/Mol. Dieser Wert entspricht der Differenz der Aktivierungsenergien von ungehemmter und diffusionsgehemmter Reaktion (Kap. 2.1.5).



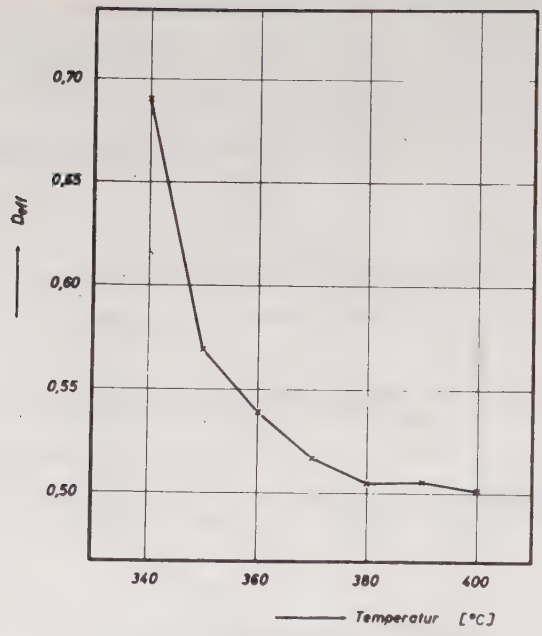
Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades η in logarithmisch-hyperbolischer Darstellung

Abb. 24

4.2.3 Effektive Diffusionskoeffizienten

Da es sich bei der Wassergas-Konvertierung um eine volumenbeständige, d.h. ohne Molzahländerung verlaufende Reaktion handelt, sind im Prinzip die Gleichungen Gl. (13) bzw. Gl.(14) oder Gl. (15) (wenn $\eta \leqq 0{,}375$) mit der Definition der Katalysatorkennzahl (Gl. (10)) zur Ermittlung effektiver Diffusionskoeffizienten anwendbar.

Die aus den η- Werten mit Hilfe dieser Beziehungen errechneten effektiven Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 25 gegen die Temperatur aufgetragen.



Effektiver Diffusionskoeffizient des Braunoxid - Kontaktes in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 25

Auffallend ist hier, daß die effektiven Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur abnehmen. Am stärksten ist die Abnahme im Temperaturbereich von 340 - 360 °C.

Dieser Temperaturverlauf legt den Gedanken nahe, daß hier ein Fall von Oberflächendiffusion vorliegt (Kap. 2.1.6).

Es ist anzunehmen, daß der Wasserdampf in diesem Temperaturgebiet in mono- oder multimolekularen Schichten an der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist. Dafür spricht auch, daß die Reaktion in diesem Temperaturbereich in bezug auf H_2O nach nullter Ordnung verläuft (Kap. 2.3.3.1).

Diese Bedingungen sind für das Auftreten von Oberflächendiffusion besonders günstig.

4.2.4 Poröse Struktur des Braunoxid - Kontakts

In diesem Kapitel wird über die Untersuchungsergebnisse der porösen Struktur des Braunoxid - Kontaktes berichtet.

Die ermittelten Größen, Porosität, innere Oberfläche, Porendurchmesser und Porenverteilung gestatten die Kennzeichnung der porösen Struktur des Braunoxid - Kontaktes.

4.2.4.1 Porosität und Oberfläche

Aus der Dichte des pulverförmigen Braunoxids $\varrho_w = 4{,}30\ g/cm^3$ und der scheinbaren Dichte des Kontaktkörpers $\varrho_s = 2{,}25\ g/cm^3$ (Kap. 3.3.1) erhält man für das Porenvolumen $V_p = 0{,}213\ cm^3/g$.

Der Braunoxid - Kontakt weist damit eine Porosität (Gl. (32)) von $\varepsilon = 0{,}48$ (bzw. 48 %) auf.

Die Adsorptionsmessungen nach BET (Kap. 3.3.2) ergaben für den Konvertierungskontakt eine innere Oberfläche von $O = 28{,}2\ m^2/g$.

4.2.4.2 Mikroporensystem

Weitere Aufschlüsse über die poröse Struktur des Konvertierungskontaktes liefert die Analyse der vollständigen Adsorptionsisotherme (Abb. 6).

Aus der Adsorbatmenge v_S = 20,0 cm^3 beim Sättigungsdruck (p/p_o = 1) ergibt sich mit dem Molvolumen des gasförmigen Butans V_M = 21,50 l/Mol (bei 760 Torr und 0°C) und der Dichte des flüssigen Butans ϱ = 0,602 g/cm^3 (extrapoliert auf 0°C) für das Mikroporenvolumen v_{mi} = 0,018 cm^3/g .

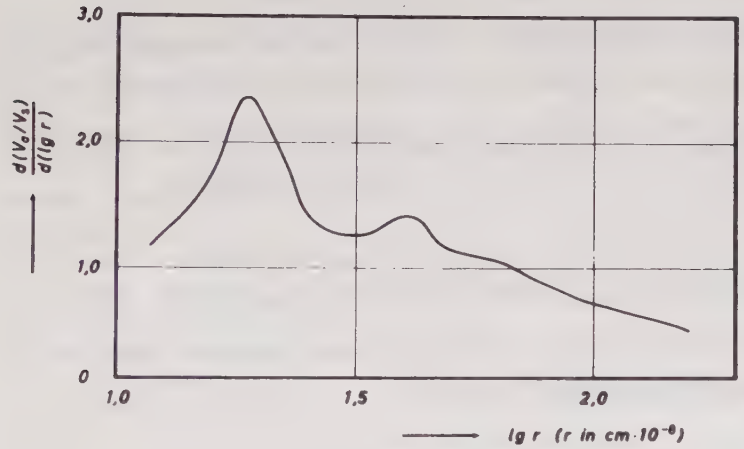
Andererseits erhält man bei der Auswertung der Adsorptionsisotherme unter Anwendung der KELVIN - Gleichung (Gl.(46)) und nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Porenverteilung des Konvertierungskontaktes im Mikroporenbereich (Kap. 3.3.3).

Abb. 26 (Seite 131) gibt die Porenverteilung wieder.

Das Hauptmaximum der Häufigkeitskurve liegt bei 19 Å; außerdem existiert noch ein flaches Maximum bei 80 Å . Der überwiegende Teil der Mikroporen besitzt Porenradien von 16 Å bis 23 Å.

Den Mikroporen mit dem häufigsten Radius r_{mi} = 19 Å läßt sich in erster Näherung ein entsprechender Anteil an der

gesamten inneren Oberfläche zuordnen. Nach Gl. (33) erhält man mit dem Mikroporenvolumen V_{mi} = 0,018 cm^3/g (Kap. 4.2.4.2) die durch Mikroporen gebildete Oberfläche O_{mi} = 25,6 m^2/g.



Porenverteilung des Braunoxid - Kontaktes

Abb. 26

4.2.4.3 Makroporensystem

Der Oberflächenanteil, der durch Makroporen gestellt wird, ergibt sich dann als Differenz von O_{mi} zur gesamten inneren Oberfläche (O_g = 28,2 m^2/g; Kap. 4.2.4.1) zu O_{ma} = 2,6 m^2/g .

Mit O_{ma} und dem Makroporenvolumen V_{ma} = 0,195 cm^3/g, das sich als Differenz aus dem gesamten Porenvolumen V_g = 0,213 cm^3/g (Kap. 4.2.4.1) und dem Mikroporenvolumen V_{mi} = 0,018 cm^3/g (Kap. 4.2.4.2) ergibt, erhält man unter Anwendung von Gl. (33) den zugehörigen Makroporenradius $r_{ma} = 0,20 \cdot 10^{-4}$ cm.

Untersuchungen mit Hilfe der Durchströmungsmethode, die idealisierte, zylindrische Porenradien voraussetzt (Kap. 2.3.6) und zur Bestimmung mittlerer Porenradien dient, lieferte für den Braunoxid - Kontakt keine brauchbaren Werte.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse so deuten, daß das Porenvolumen zum Teil aus größeren Hohlräumen (Makroporen) besteht, die durch enge blendenartige Öffnungen (Mikroporen) miteinander verbunden sind.

Das Versagen der Durchströmungsmethode deutet auf den hohen Transportwiderstand in solchen Blenden, in denen wahrscheinlich KNUDSENsche Molekularströmung stattfindet, während in den makroporösen Hohlräumen laminare Strömung bzw. normale Gasdiffusion vorherrscht.

In den Mikroporen ist andererseits das Verhältnis von Porenumfang zu Porenquerschnitt für das Auftreten von Oberflächendiffusion besonders günstig.

Für das Auftreten von Oberflächendiffusion spricht auch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten (Kap. 4.2.3)

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Einflüsse des Stofftransports auf den chemischen Umsatz an porösen Katalysatoren untersucht :

a) Als Modell für Gasreaktionen, die unter Molzahländerung an makroporösen Katalysatoren ablaufen, diente der N_2O - Zerfall an verschieden stark gepreßten NiO - Katalysatoren.

Die Zerfallsmessungen erfolgten mit Hilfe einer quasi-statischen Umlaufapparatur. Der Anfangsdruck des N_2O betrug in allen Messungen 100 Torr. Die Abhängigkeit vom Gasdruck wurde unter Zugabe von Argon bis zum Gesamtdruck 750 Torr untersucht.

An NiO - Katalysatoren der Größen L = 0,70 - 0,94 cm nimmt die effektive katalytische Wirksamkeit im Temperaturbereich von 330° - 400°C mit steigendem Preßdruck ab. Die relative Abnahme der katalytischen Wirksamkeit wächst mit der Temperatur. Dieser Abhängigkeitsverlauf wird auf den umsatzhemmenden Stofftransport zurückgeführt.

Im ARRHENIUS-Diagramm ergeben sich zwei geradlinige Bereiche der Temperaturabhängigkeit. Bei niedrigen Meßtemperaturen (300° - 320°C) erhält man wie an pulverförmigem NiO und an Katalysatoren geringer Schichtdicke (L = 0,25 - 0,32 cm) die normale Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktion (AE = 27 bis 28 kcal/Mol). Von 350° - 400°C ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des stark diffusionsgehemmten Umsatzes in Übereinstimmung mit der Theorie annähernd AE/2 (13,0 bis 13,5 kcal/Mol).

Aus den an Katalysatoren verschiedener Größe erhaltenen diffusionsgehemmten und wahren RG - Konstanten wird für jede Meßtemperatur zwischen 350° - 400°C der Nutzungsgrad bestimmt. Er fällt mit steigendem Preßdruck bei höheren Temperaturen stärker als bei niedrigen.

Die Anwendung der theoretischen Beziehungen der Diffusionskinetik gestattet die rechnerische Eleminierung der infolge Volumenvermehrung auftretenden Konvektionseinflüsse. Auf diese Weise konnten effektive Diffusionskoeffizienten, die für die poröse Struktur der untersuchten NiO - Katalysatoren charakteristisch sind, berechnet werden.

Die Abhängigkeit dieser effektiven Diffusionskoeffizienten vom Gasdruck und von der Temperatur folgt den Gesetzen der normalen Gasdiffusion.

Untersuchungen der porösen Struktur ergaben eine Abnahme des Porenvolumens und der Makroporenradien mit steigendem Preßdruck.

Schließlich konnten Beziehungen zwischen den effektiven Diffusionskoeffizienten und der porösen Struktur aufgezeigt werden.

b) Als praktisches Beispiel wurde die in der chemischen Industrie bedeutende Wassergaskonvertierung an einem industriellen BRAUNOXID - Kontakt in Hinblick auf Diffusionseinflüsse untersucht.

Die Umsatzmessungen erfolgten mit einer Strömungsapparatur. Als Reaktionsgas diente ein Gemisch von CO, N_2 und H_2O - Dampf (CO : N_2 : H_2O - Dampf = 1 : 1 : 1) mit einem Gesamtdruck von 1 atm.

Auch bei diesem System wurde die für Diffusionseinflüsse typische Erniedrigung der effektiven Aktivierungsenergie gefunden. Während die normale Temperaturabhängigkeit der ungehemmten Reaktion für die Aktivierungsenergie 28,4 kcal/Mol ergibt, wird im Bereich starker Diffusionshemmung wieder annähernd AE/2 erhalten.

Der Nutzungsgrad fällt deshalb hier bei steigender Temperatur mit ca. AE/2. Aus den Werten des Nutzungsgrades werden ebenfalls effektive Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die erhaltenen D_{eff}-Werte nehmen mit steigender Temperatur ab. Diese Temperaturabhängigkeit von D_{eff} deutet auf Einflüsse durch Oberflächendiffusion.

Aus den durchgeführten Porositätsuntersuchungen geht hervor, daß sich das Porensystem des Braunoxid - Kontaktes aus Mikro- und Makroporen zusammengesetzt. Einige Hinweise deuten auf schwammartige Struktur, in der neben der normalen und KNUDSEN-Diffusion auch Oberflächendiffusion anzunehmen ist.

6 ANHANG

Anhang I : N_2O - Zerfall an NiO - Preßkatalysatoren

Tab. 1a - 1g : k_{eff} - Werte

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	lgk + 1	k_{eff} [s^{-1}]
Tab. 1a : K 100	Kat.-Größe: V_K = 0,86 cm^3; L = 0,844 cm			
400	20,3	0,492	0,692	0,572
390	23,7	0,425	0,628	0,494
380	27,0	0,371	0,570	0,431
370	31,5	0,318	0,502	0,380
360	37,5	0,268	0,429	0,312
350	45,0	0,224	0,351	0,261
340	53,3	0,188	0,272	0,218
330	75,5	0,133	0,124	0,154
320	114,3	0,0858	0,932-1	0,0998
310	158,2	0,0633	0,800-1	0,0737
300	241,0	0,0417	0,620-1	0,0485
Tab. 1b : K 250	Kat.-Größe: V_K = 0,865 cm^3; L = 0,884 cm			
400	22,5	0,447	0,650	0,517
390	26,0	0,388	0,589	0,448
380	29,6	0,339	0,530	0,392
375	32,0	0,314	0,496	0,363
370	34,4	0,292	0,465	0,337
365	37,8	0,265	0,423	0,306
360	40,8	0,246	0,391	0,284
350	47,2	0,206	0,314	0,238
340	58,7	0,171	0,233	0,198
330	76,6	0,131	0,117	0,151
320	113,0	0,0890	0,950-1	0,103
310	159,3	0,0630	0,798-1	0,0730
300	246,3	0,0408	0,610-1	0,0470

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	lgk + 1	k_{eff} [s^{-1}]
Tab. 1c :				
K 500	Kat.-Größe: V_K = 0,86 cm^3;		L = 0,860 cm	
400	24,8	0,405	0,605	0,472
390	28,2	0,357	0,552	0,415
380	33,7	0,300	0,476	0,348
370	38,6	0,261	0,416	0,303
360	45,3	0,222	0,345	0,259
350	53,8	0,187	0,272	0,217
340	64,7	0,156	0,195	0,181
330	79,5	0,127	0,103	0,148
320	104,0	0,0970	0,985-1	0,113
310	154,0	0,0653	0,813-1	0,0760
300	233,0	0,0430	0,632-1	0,0500
Tab. 1d :				
K 1000	Kat.-Größe: V_K = 0,76 cm^3;		L = 0,700 cm	
400	29,0	0,345	0,537	0,455
390	33,8	0,297	0,473	0,390
380	39,7	0,253	0,403	0,333
375	43,2	0,233	0,366	0,306
370	46,0	0,217	0,336	0,287
365	50,0	0,202	0,303	0,266
360	54,0	0,186	0,268	0,244
350	64,0	0,157	0,196	0,206
340	75,0	0,134	0,126	0,176
330	92,6	0,109	0,039	0,143
320	117,0	0,086	0,934-1	0,107
310	172,0	0,059	0,771-1	0,074
300	258,0	0,0388	0,589-1	0,0478

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	lgk + 1	k_{eff} [s^{-1}]
Tab. 1e :				
K 2000	Kat.-Größe: V_K = 0,81 cm^3; L = 0,752 cm			
400	31,7	0,310	0,489	0,383
390	37,3	0,270	0,427	0,334
380	42,4	0,236	0,376	0,292
375	46,0	0,218	0,338	0,268
370	50,8	0,197	0,295	0,243
365	54,0	0,186	0,270	0,230
360	59,5	0,169	0,227	0,209
350	68,7	0,146	0,166	0,181
340	83,7	0,120	0,078	0,148
330	102,0	0,098	0,990-1	0,121
320	121,0	0,0832	0,920-1	0,103
310	151,0	0,0665	0,832-1	0,0820
300	225,0	0,0447	0,662-1	0,0552
Tab. 1f :				
K 3000	Kat.-Größe: V_K = 0,786 cm^3; L = 0,783 cm			
400	35,4	0,286	0,454	0,364
390	40,7	0,247	0,393	0,315
380	46,3	0,216	0,335	0,275
375	51,1	0,197	0,295	0,251
370	55,0	0,183	0,263	0,233
365	59,3	0,170	0,230	0,216
360	62,7	0,160	0,203	0,204
350	75,5	0,133	0,122	0,169
340	88,0	0,114	0,056	0,145
330	104,8	0,0960	0,981-1	0,122
320	124,5	0,0808	0,906-1	0,103
310	157,7	0,0636	0,804-1	0,0810
300	230,0	0,0437	0,642-1	0,0557

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	lgk + 1	k_{eff} [s^{-1}]

Tab. 1g :

K 5000 Kat.-Größe: V_K = 0,75 cm^3; L = 0,734 cm

400	38,7	0,260	0,413	0,346
390	43,3	0,232	0,365	0,310
380	50,8	0,197	0,294	0,263
375	54,2	0,185	0,267	0,246
370	60,2	0,167	0,223	0,223
365	65,3	0,154	0,187	0,206
360	71,3	0,141	0,150	0,188
350	81,0	0,124	0,092	0,158
340	98,0	0,103	0,012	0,137
330	117,0	0,0860	0,933-1	0,115
320	124,0	0,0810	0,906-1	0,108
310	165,0	0,0612	0,785-1	0,0815
300	232,0	0,0432	0,633-1	0,0755

Tab. 2a - 2g : k_v - Werte

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	k_v [s^{-1}]	$lgk_g + 1$
Tab. 2a				
K 100	Kat.-Größe:	$V_K = 0,296\ cm^3$		
400	21,0	0,480	1,62	0,708
390	29,0	0,347	1,17	0,567
380	37,7	0,266	0,900	0,452
370	52,3	0,194	0,655	0,310
360	73,3	0,137	0,463	0,162
350	106,0	0,0948	0,320	0,002
340	150,3	0,0670	0,226	0,852-1
330	221,0	0,0454	0,153	0,684-1
320	339,0	0,0298	0,100	0,498-1
Tab. 2b				
K 250	Kat.-Größe:	$V_K = 0,306\ cm^3$		
400	23,1	0,435	1,42	0,638
390	26,1	0,386	1,26	0,586
380	35,6	0,282	0,923	0,448
375	41,7	0,240	0,785	0,380
370	49,o	0,205	0,670	0,310
365	59,2	0,170	0,557	0,230
360	69,4	0,145	0,473	0,162
350	101,3	0,099	0,325	0,998-1
340	141,0	0,0715	0,234	0,852-1
330	210,0	0,0478	0,156	0,680-1
320	310,0	0,0324	0,106	0,510-1
310	457,0	0,0220	0,72	0,340-1

Temp. [°C]	[min]	k [s^{-1}]	k_V [s^{-1}]	$lgk_g + 1$
Tab. 2c				
K 500	Kat.-Größe:	V_K = 0,301 cm^3		
400	25,2	0,400	1,33	0,597
390	27,3	0,368	1,23	0,561
380	35,2	0,286	0,950	0,450
370	49,2	0,204	0,680	0,305
360	69,0	0,147	0,490	0,161
350	98,8	0,102	0,340	0,004
340	113,9	0,0725	0,242	0,836-1
330	204,2	0,0492	0,164	0,686-1
320	304,0	0,0330	0,110	0,514-1
Tab. 2d				
K 1000	Kat.-Größe:	V_K = 0,294 cm^3		
400	27,0	0,382	1,30	0,575
390	28,6	0,352	1,20	0,540
380	34,4	0,293	0,996	0,462
375	42,0	0,241	0,823	0,380
370	49,4	0,204	0,696	0,306
365	58,2	0,173	0,588	0,232
360	68,0	0,148	0,502	0,167
350	95,7	0,104	0,354	0,014
340	140,0	0,0717	0,244	0,850-1
330	204,7	0,0490	0,168	0,684-1
320	303,6	0,0332	0,113	0,515-1

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	k_v [s^{-1}]	$lgk_g + 1$
Tab. 2e				
K 2000	Kat.-Größe:	$V_K = 0{,}310\ cm^3$		
400	28,7	0,350	1,13	0,510
390	32,8	0,305	0,985	0,450
380	37,7	0,266	0,858	0,388
375	41,5	0,242	0,780	0,350
370	48,2	0,210	0,677	0,286
365	55,0	0,187	0,590	0,230
360	65,8	0,153	0,493	0,150
350	90,0	0,111	0,358	0,013
340	133,5	0,0755	0,244	0,843-1
330	195,0	0,0515	0,166	0,677-1
320	281,0	0,0357	0,116	0,520-1
Tab. 2f				
K 3000	Kat.-Größe:	$V_K = 0{,}271\ cm^3$		
400	35,5	0,283	1,05	0,455
390	38,0	0,264	0,977	0,425
380	40,8	0,246	0,912	0,394
375	43,2	0,232	0,860	0,370
370	51,7	0,195	0,722	0,292
365	60,0	0,167	0,618	0,226
360	71,0	0,241	0,526	0,156
350	99,5	0,101	0,374	0,009
340	143,4	0,0702	0,260	0,851-1
330	212,0	0,0473	0,176	0,678-1
320	312,0	0,0320	0,119	0,511-1

Temp. [°C]	τ [min]	k [s^{-1}]	k_v [s^{-1}]	$lgk_g + 1$
Tab. 2g				
K 5000	Kat.-Größe:	K_V = 0,272 cm^3		
400	33,7	0,294	1,07	0,445
390	39,0	0,257	0,945	0,389
380	44,3	0,226	0,832	0,332
375	50,3	0,200	0,735	0,281
370	53,8	0,187	0,687	0,250
365	57,8	0,174	0,645	0,220
360	68,0	0,148	0,548	0,150
350	95,7	0,105	0,386	0,000
340	134,0	0,0750	0,276	0,853-1
330	195,0	0,0515	0,191	0,690-1
320	294,0	0,0342	0,126	0,513-1

Tab. 3

p [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
Tab. 3a				
K 250				
380°C				
100	29,6	0,390	0,339	0,392
140	33,3	0,347	0,285	0,330
222	36,6	0,315	0,238	0,276
317	43,2	0,269	0,204	0,236
407	47,5	0,243	0,180	0,208
514	60,0	0,193	0,168	0,194
525	52,5	0,220	0,194	0,188
610	59,6	0,199	0,173	0,179
700	65,2	0,177	0,154	0,163
375°C				
100	32,0	0,361	0,314	0,360
224	41,0	0,282	0,245	0,270
370	49,2	0,235	0,204	0,200
430	52,6	0,220	0,191	0,192
520	56,2	0,206	0,179	0,177
680	74,5	0,155	0,135	0,156
370°C				
100	34,4	0,336	0,292	0,340
141	39,2	0,295	0,257	0,290
235	46,0	0,251	0,218	0,243
326	52,8	0,214	0,191	0,200
370	55,8	0,207	0,180	0,195
431	58,5	0,197	0,171	0,175
493	62,5	0,180	0,157	0,161
516	62,5	0,180	0,157	0,161
648	77,5	0,144	0,130	0,143

P [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
Tab. 3b				
K 1000				
380°C				
100	39,7	0,291	0,253	0,333
144	46,2	0,250	0,218	0,287
234	54,5	0,212	0,185	0,243
248	57,2	0,202	0,176	0,231
327	64,7	0,179	0,156	0,205
334	68,0	0,170	0,148	0,195
453	75,0	0,154	0,134	0,176
509	79,0	0,146	0,127	0,167
539	82,7	0,140	0,122	0,161
636	87,2	0,133	0,115	0,152
690	91,8	0,126	0,110	0,144
375°C				
100	43,0	0,268	0,233	0,306
232	60,8	0,190	0,165	0,217
353	73,7	0,157	0,137	0,181
467	85,0	0,136	0,118	0,155
546	94,0	0,123	0,107	0,141
625	96,8	0,1195	0,104	0,137
693	100,5	0,115	0,100	0,132
370°C				
100	46,0	0,251	0,218	0,287
234	65,3	0,177	0,1536	0,202
327	77,3	0,150	0,130	0,171
369	82,7	0,140	0,122	0,160
425	90,5	0,128	0,111	0,146
507	94,8	0,122	0,106	0,139
517	98,2	0,118	0,103	0,136
610	101,8	0,1136	0,0988	0,130
664	107,3	0,1076	0,0935	0,123

p [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
365°C				
100	50,0	0,232	0,202	0,266
265	75,7	0,153	0,133	0,175
381	91,4	0,1264	0,110	0,145
465	101,4	0,114	0,0992	0,1305
557	107,8	0,107	0,0928	0,122
682	121,3	0,0953	0,083	0,1093
Tab. 3c				
K 2000				
380°C				
100	42,4	0,272	0,236	0,292
142	92,8	0,231	0,201	0,248
218	59,0	0,196	0,170	0,210
326	76,0	0,152	0,141	0,174
430	79,7	0,145	0,126	0,156
522	90,3	0,128	0,112	0,139
650	96,5	0,1196	0,104	0,129
375°C				
100	46,0	0,251	0,218	0,268
200	63,2	0,183	0,159	0,196
315	75,5	0,153	0,133	0,164
425	88,3	0,131	0,114	0,141
510	93,3	0,124	0,108	0,133
612	106,0	0,109	0,095	0,117
695	111,0	0,104	0,0908	0,112

p [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
370°C				
100	50,8	0,227	0,197	0,243
140	57,6	0,194	0,169	0,209
235	73,7	0,157	0,137	0,169
327	88,2	0,131	0,114	0,141
447	98,8	0,117	0,102	0,126
540	109,0	0,106	0,0924	0,114
662	122,0	0,095	0,0827	0,102
365°C				
100	54,0	0,214	0,186	0,230
220	76,2	0,152	0,132	0,163
327	91,7	0,126	0,110	0,136
430	106,0	0,109	0,0947	0,117
524	116,0	0,0997	0,0867	0,107
610	124,0	0,093	0,0805	0,992
702	130,3	0,0885	0,077	0,095

p [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
Tab. 3d				
K 5000				
380°C				
100	50,8	0,227	0,197	0,263
146	60,9	0,190	0,165	0,220
232	71,3	0,162	0,141	0,188
334	84,5	0,137	0,119	0,159
453	98,0	0,118	0,103	0,137
546	107,8	0,107	0,093	0,124
647	119,5	0,0965	0,084	0,112
375°C				
100	54,2	0,213	0,185	0,246
220	72,2	0,160	0,139	0,185
328	91,7	0,126	0,110	0,147
408	96,0	0,1205	0,105	0,140
526	108,0	0,107	0,093	0,124
680	127,8	0,0907	0,0788	0,105
370°C				
100	60,2	0,192	0,167	0,223
140	67,5	0,1713	0,149	0,199
235	84,6	0,1363	0,1184	0,158
335	99,3	0,116	0,101	0,135
446	110,6	0,1046	0,091	0,1177
540	123,0	0,0942	0,0818	0,109
665	131,0	0,088	0,0765	0,102

p [Torr]	τ [min]	$k' \cdot 10^3$ [s^{-1}]	k [s^{-1}]	$k_{eff}(P)$ [s^{-1}]
365°C				
100	65,3	0,177	0,154	0,206
143	76,3	0,152	0,132	0,176
233	89,7	0,129	0,112	0,149
328	108,0	0,107	0,093	0,124
425	124,0	0,0932	0,081	0,108
538	135,0	0,0857	0,0744	0,0993
649	147,5	0,0783	0,0683	0,091
360°C				
100	71,3	0,162	0,141	0,188
141	84,3	0,137	0,119	0,159
235	98,2	0,118	0,1027	0,137
352	123,0	0,094	0,0817	0,109
445	139,6	0,0828	0,0720	0,0960
540	150,0	0,0770	0,0670	0,0893
625	162,6	0,0710	0,0617	0,0923

Tab. 4

P [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{P}}$	α_o	ψ_{α_o}	η (P)	$1/\varphi$
Tab. 4a					
K 250					
380°C					
100	10,o	0,5	0,873	0,425	0,487
140	8,33	0,355	0,904	0,358	0,395
222	6,71	0,226	0,935	0,299	0,320
317	5,62	0,158	0,952	0,260	0,274
407	4,95	0,123	0,962	0,227	0,236
514	4,42	0,0972	0,9695	0,210	0,216
525	4,36	0,0953	0,9705	0,204	0,210
610	4,05	0,0820	0,974	0,194	0,200
700	3,78	0,715	0,977	0,175	0,179
375°C					
100	10,0	0,5	0,873	0,462	0,528
224	6,68	0,224	0,935	0,324	0,347
370	5,21	0,136	0,958	0,257	0,268
430	4,82	0,116	0,964	0,246	0,255
520	4,39	0,096	0,970	0,227	0,234
680	3,82	0,075	0,976	0,199	0,204
370°C					
100	10,0	0,5	0,873	0,504	0,580
141	8,33	0,355	0,904	0,425	0,470
235	6,54	0,213	0,938	0,348	0,370
326	5,54	0,136	0,954	0,305	0,320
370	5,21	0,116	0,958	0,284	0,296
431	4,81	0,101	0,964	0,263	0,273
493	4,51	0,097	0,969	0,252	0,260
516	4,42	0,077	0,969	0,242	0,250
648	3,93	0,977	0,976	0,220	0,226

P [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{P}}$	α_o	$\psi\alpha_o$	$\eta(P)$	$1/\varphi$
Tab. 4b					
K 1000					
380°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,334	0,383
144	8,25	0,348	0,906	0,288	0,318
234	6,54	0,214	0,938	0,244	0,260
248	6,34	0,202	0,941	0,232	0,247
327	5,53	0,153	0,954	0,206	0,216
334	5,39	0,150	0,955	0,196	0,205
453	4,70	0,110	0,966	0,177	0,183
509	4,43	0,0985	0,969	0,168	0,174
539	4,31	0,0927	0,971	0,162	0,167
636	3,97	0,0786	0,975	0,152	0,156
690	3,80	0,0725	0,976	0,145	0,148
375°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,372	0,426
232	6,55	0,216	0,937	0,267	0,281
353	5,32	0,142	0,957	0,220	0,230
467	4,63	0,107	0,967	0,188	0,194
546	4,28	0,0917	0,971	0,171	0,178
625	4,01	0,0800	0,9745	0,1655	0,170
693	3,79	0,0722	0,9765	0,156	0,160
370°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,412	0,472
234	6,54	0,214	0,938	0,291	0,310
327	5,53	0,153	0,954	0,246	0,258
369	5,21	0,136	0,958	0,230	0,240
425	4,85	0,118	0,964	0,210	0,218
507	4,44	0,0987	0,968	0,199	0,205
517	4,41	0,0969	0,9695	0,195	0,201
610	4,05	0,0820	0,974	0,187	0,192
664	3,88	0,0753	0,976	0,177	0,178

P [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{P}}$	α_o	$\psi\alpha_o$	$\eta(P)$	$1/\varphi$
365°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,452	0,517
265	6,15	0,189	0,944	0,298	0,316
381	5,13	0,131	0,960	0,247	0,257
465	4,64	0,108	0,9665	0,222	0,230
557	4,23	0,0900	0,9720	0,207	0,213
682	3,82	0,0733	0,9765	0,186	0,191
Tab. 4c					
K 2000					
380°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,296	0,339
142	8,33	0,35	0,904	0,252	0,275
218	6,80	0,230	0,934	0,213	0,228
226	5,53	0,220	0,954	0,177	0,185
430	4,81	0,116	0,964	0,158	0,164
522	4,38	0,096	0,970	0,141	0,145
650	3,92	0,077	0,9756	0,131	0,134
375°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,328	0,370
200	7,07	0,25	0,929	0,239	0,257
315	5,64	0,159	0,951	0,201	0,211
426	4,85	0,117	0,964	0,172	0,178
510	4,43	0,0985	0,969	0,162	0,167
612	4,04	0,0817	0,974	0,143	0,147
695	3,79	0,0722	0,9765	0,137	0,140

P [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{P}}$	α_o	$\Psi\alpha_o$	η (P)	$1/\varphi$
370°C					
100	10	0,50	0,873	0,348	0,396
140	8,33	0,355	0,904	0,300	0,332
235	6,54	0,214	0,938	0,242	0,258
327	5,53	0,153	0,954	0,203	0,213
447	4,71	0,112	0,965	0,181	0,188
540	4,31	0,093	0,971	0,164	0,169
662	3,89	0,075	0,976	0,146	0,150
365°C					
100	10	0,50	0,873	0,390	0,447
220	6,77	0,228	0,9345	0,276	0,286
327	5,53	0,153	0,954	0,231	0,242
430	4,81	0,116	0,964	0,198	0,205
524	4,36	0,0953	0,9705	0,182	0,188
610	4,05	0,0820	0,974	0,168	0,173
702	3,78	0,0715	0,977	0,161	0,165

P [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{P}}$	α_o	$\Psi\alpha_o$	$\eta(P)$	$1/\varphi$
Tab. 4d					
K 5000					
380°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,242	0,277
146	8,24	0,347	0,907	0,201	0,222
232	6,55	0,216	0,937	0,172	0,184
334	5,39	0,150	0,955	0,146	0,153
453	4,70	0,110	0,966	0,126	0,130
546	4,28	0,092	0,971	0,114	0,117
647	3,93	0,077	0,9755	0,103	0,106
375°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,268	0,307
220	6,77	0,228	0,9345	0,201	0,216
328	5,53	0,153	0,954	0,160	0,168
408	4,95	0,123	0,962	0,152	0,156
526	4,36	0,095	0,970	0,135	0,139
680	3,82	0,073	0,976	0,114	0,117
370°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,289	0,331
140	8,33	0,355	0,904	0,258	0,280
235	6,54	0,214	0,938	0,204	0,217
335	5,38	0,150	0,955	0,174	0,182
446	4,72	0,112	0,965	0,152	0,156
540	4,31	0,0926	0,971	0,141	0,145
665	3,88	0,0753	0,976	0,132	0,133

p [Torr]	$\frac{100}{\sqrt{p}}$	α_o	$\psi\alpha_o$	$\eta(p)$	$1/\varphi$
365°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,319	0,365
143	8,27	0,348	0,906	0,272	0,300
233	6,55	0,226	0,937	0,232	0,244
328	5,53	0,153	0,954	0,192	0,201
425	4,85	0,118	0,964	0,168	0,174
538	4,31	0,0926	0,971	0,154	0,156
649	3,93	0,0780	0,975	0,141	0,145
360°C					
100	10,0	0,50	0,873	0,343	0,393
141	8,33	0,355	0,904	0,291	0,322
235	6,54	0,212	0,938	0,250	0,260
352	5,32	0,142	0,957	0,199	0,208
445	4,72	0,112	0,965	0,175	0,182
540	4,31	0,0928	0,971	0,163	0,168
625	4,01	0,0800	0,9745	0,150	0,154

Anhang II

Tab. 1

K I

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
280°C	$p'_{CO} = 0,040$				
6,0	2,71	6,0	0,0418	0,292	0,064
9,0	1,81	5,5	0,0380	0,295	0,061
10,0	1,62	5,2	0,036	0,297	0,055
12,0	1,33	4,2	0,029	0,304	0,045
16,0	1,01	3,5	0,024	0,309	0,036
18,5	0,94	3,2	0,022	0,311	0,033
22,5	0,70	2,4	0,016	0,317	0,024
28,0	0,58	2,1	0,014	0,318	0,021
290°C	$p'_{CO} = 0,043$				
6,0	2,62	7,7	0,0558	0,278	0,122
8,8	1,82	7,6	0,052	0,281	0,085
10,0	1,58	6,9	0,048	0,285	0,078
12,0	1,31	6,0	0,042	0,291	0,065
14,0	1,14	5,2	0,036	0,297	0,056
17,0	0,94	4,2	0,0293	0,303	0,045
20,0	0,79	3,8	0,026	0,307	0,040
22,0	0,72	3,5	0,024	0,309	0,037
26,6	0,62	3,1	0,021	0,312	0,030
34,0	0,49	2,6	0,018	0,315	0,026
300°C	$p'_{CO} = 0,046$				
9,0	1,73	9,6	0,0707	0,260	0,126
10,0	1,55	9,3	0,068	0,265	0,116
12,0	1,29	8,1	0,059	0,274	0,100
15,0	1,04	7,0	0,050	0,283	0,080
17,5	0,88	5,9	0,042	0,291	0,067
20,0	0,77	5,5	0,039	0,294	0,061
22,0	0,70	5,0	0,035	0,298	0,055
26,0	0,59	4,5	0,031	0,302	0,048
34,0	0,45	3,5	0,024	0,309	0,034

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
310°C	$p'_{CO} = 0,0486$				
8,8	1,73	12,0	0,091	0,242	0,168
12,0	1,27	11,2	0,084	0,249	0,150
14,5	1,03	9,8	0,073	0,260	0,129
16,0	0,95	9,2	0,068	0,265	0,120
18,0	0,85	8,5	0,062	0,271	0,105
20,8	0,73	7,5	0,054	0,279	0,093
24,5	0,61	6,6	0,047	0,286	0,077
28,0	0,54	5,8	0,041	0,292	0,068
34,0	0,45	5,1	0,036	0,297	0,061
320°C	$p'_{CO} = 0,051$				
10,0	1,49	14,6	0,114	0,219	0,230
12,0	1,25	14,0	0,109	0,224	0,210
13,5	1,11	13,6	0,105	0,228	0,202
16,0	0,93	12,0	0,091	0,242	0,168
18,0	0,83	11,0	0,082	0,251	0,147
20,0	0,78	10,6	0,079	0,254	0,141
24,0	0,62	8,9	0,065	0,268	0,113
28,0	0,53	7,7	0,056	0,277	0,096
34,0	0,44	6,8	0,049	0,284	0,080
330°C	$p'_{CO} = 0,054$				
12,0	1,23	16,0	0,127	0,206	0,260
14,0	1,06	15,2	0,119	0,214	0,242
16,0	0,92	14,2	0,110	0,223	0,216
18,0	0,82	13,2	0,101	0,232	0,193
20,0	0,74	12,3	0,094	0,239	0,175
21,5	0,69	11,4	0,086	0,247	0,158
24,0	0,61	11,1	0,083	0,250	0,146
28,0	0,53	9,6	0,071	0,262	0,126
34,0	0,43	8,1	0,059	0,274	0,102

K I

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
340°C	$p'_{CO} = 0,0565$				
12,0	1,21	17,8	0,144	0,189	0,316
14,0	1,04	16,7	0,134	0,199	0,285
16,0	0,91	15,7	0,124	0,209	0,255
19,2	0,75	13,9	0,108	0,225	0,212
22,5	0,64	12,5	0,095	0,238	0,180
25,0	0,58	11,5	0,087	0,246	0,163
28,0	0,51	10,5	0,078	0,255	0,142
34,0	0,43	9,4	0,069	0,264	0,122
350°C	$p'_{CO} = 0,059$				
12,0	1,19	19,0	0,156	0,177	0,363
15,0	0,95	17,2	0,138	0,195	0,302
17,0	0,84	16,4	0,131	0,202	0,277
19,3	0,74	15,1	0,118	0,215	0,243
22,0	0,65	13,8	0,107	0,226	0,212
25,0	0,57	12,6	0,096	0,237	0,185
27,5	0,53	11,9	0,090	0,243	0,173
34,0	0,42	10,0	0,074	0,259	0,136
360°C	$p'_{CO} = 0,062$				
11,7	1,21	20,6	0,173	0,160	0,440
15,0	0,94	18,9	0,155	0,178	0,367
17,2	0,82	17,8	0,144	0,189	0,326
19,0	0,74	16,6	0,133	0,200	0,293
22,5	0,63	15,2	0,119	0,214	0,248
25,0	0,56	14,0	0,109	0,224	0,220
28,0	0,50	13,0	0,100	0,233	0,197
34,0	0,41	11,6	0,088	0,245	0,158
370°C	$p'_{CO} = 0,065$				
12,0	1,19	22,5	0,193	0,140	0,551
14,0	0,99	21,0	0,180	0,153	0,482
15,0	0,89	20,3	0,170	0,163	0,437
17,0	0,82	19,2	0,164	0,169	0,410
19,0	0,74	18,6	0,152	0,181	0,363
21,0	0,66	17,7	0,143	0,190	0,329
25,0	0,56	16,7	0,127	0,206	0,278
28,0	0,49	14,8	0,115	0,218	0,242
34,0	0,41	13,4	0,103	0,230	0,208

K I

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p^o_{CO} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
380°C	$p'_{CO} = 0,068$				
12,0	1,14	23,3	0,203	0,130	0,631
15,0	0,90	21,8	0,185	0,148	0,523
17,0	0,80	21,0	0,177	0,156	0,478
20,0	0,68	19,4	0,160	0,173	0,400
22,0	0,62	18,6	0,152	0,181	0,367
25,0	0,54	17,2	0,139	0,194	0,320
28,0	0,49	16,6	0,132	0,201	0,296
34,0	0,40	14,5	0,113	0,220	0,240
390°C	$p'_{CO} = 0,071$				
12,0	1,12	24,4	0,214	0,199	0,742
14,0	0,96	23,2	0,202	0,131	0,642
17,0	0,79	22,0	0,189	0,144	0,555
20,0	0,67	20,8	0,175	0,158	0,480
23,0	0,58	19,6	0,162	0,171	0,415
25,5	0,53	18,7	0,153	0,180	0,380
28,0	0,48	17,9	0,145	0,188	0,350
34,0	0,39	15,9	0,126	0,207	0,284
400°C	$p'_{CO} = 0,074$				
15,5	0,85	23,6	0,206	0,127	0,684
17,0	0,78	23,3	0,199	0,134	0,633
20,0	0,66	22,5	0,187	0,146	0,552
21,5	0,62	22,0	0,183	0,150	0,530
23,0	0,55	21,2	0,173	0,160	0,475
25,0	0,53	20,8	0,168	0,165	0,453
28,0	0,47	20,0	0,159	0,174	0,410
34,0	0,39	18,6	0,143	0,190	0,348

Tab. 2

K II

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
300°C	p'_{CO} = 0,0460				
10,0	0,96	4,4	0,031	0,302	0,047
12,0	0,80	3,8	0,026	0,307	0,038
15,0	0,64	3,0	0,021	0,312	0,033
18,0	0,53	2,8	0,019	0,314	0,027
21,5	0,45	2,5	0,017	0,316	0,024
24,0	0,40	2,2	0,015	0,318	0,022
26,0	0,37	2,1	0,014	0,319	0,020
28,0	0,34	1,9	0,013	0,320	0,018
34,0	0,28	1,6	0,011	0,322	0,015
310°C	p'_{CO} = 0,0486				
10,0	0,94	5,8	0,041	0,292	0,067
12,0	0,78	5,3	0,037	0,296	0,057
14,0	0,67	4,7	0,033	0,300	0,052
17,0	0,55	3,9	0,027	0,306	0,041
20,0	0,47	3,5	0,024	0,309	0,036
22,5	0,42	3,2	0,022	0,311	0,033
24,0	0,39	2,9	0,020	0,313	0,030
28,0	0,34	2,8	0,019	0,314	0,027
34,0	0,28	2,3	0,016	0,317	0,023
320°C	p'_{CO} = 0,051				
12,0	0,77	7,4	0,053	0,280	0,087
14,0	0,65	6,7	0,048	0,285	0,078
17,0	0,54	5,8	0,041	0,292	0,067
20,0	0,46	4,9	0,036	0,297	0,058
22,0	0,42	4,5	0,032	0,301	0,052
25,0	0,37	4,0	0,028	0,305	0,047
28,0	0,33	3,8	0,026	0,307	0,042
34,0	0,27	2,8	0,019	0,314	0,033

K II

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
330°C	$p'_{CO} = 0,054$				
12,0	0,76	9,4	0,069	0,264	0,123
15,0	0,610	8,2	0,059	0,274	0,103
17,0	0,535	7,7	0,056	0,277	0,096
19,0	0,480	6,8	0,049	0,284	0,083
21,5	0,423	6,2	0,044	0,289	0,072
24,0	0,380	5,6	0,040	0,293	0,065
28,0	0,336	4,9	0,036	0,297	0,058
34,0	0,267	4,3	0,030	0,303	0,049
340°C	$p'_{CO} = 0,056$				
12,0	0,747	12,7	0,097	0,236	0,188
15,0	0,595	11,2	0,084	0,249	0,155
18,0	0,497	9,8	0,072	0,261	0,130
20,0	0,448	9,1	0,066	0,267	0,117
22,5	0,395	8,1	0,059	0,274	0,102
25,0	0,356	7,6	0,055	0,278	0,094
28,0	0,318	7,0	0,050	0,283	0,086
34,0	0,264	5,7	0,040	0,293	0,067
350°C	$p'_{CO} = 0,059$				
12,0	0,735	15,4	0,121	0,212	0,255
15,0	0,60	14,1	0,108	0,225	0,215
18,0	0,49	12,0	0,091	0,242	0,178
20,0	0,443	11,3	0,085	0,248	0,160
23,0	0,383	10,4	0,077	0,256	0,141
25,5	0,346	9,3	0,068	0,265	0,127
28,0	0,316	9,0	0,066	0,267	0,117
34,0	0,260	7,6	0,055	0,278	0,095

K II

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
360°C	$p'_{CO} = 0,062$				
12,0	0,727	17,6	0,142	0,191	0,320
15,0	0,580	15,6	0,123	0,210	0,260
17,6	0,495	14,5	0,113	0,220	0,225
20,0	0,435	13,o	0,100	0,233	0,198
22,0	0,396	12,2	0,093	0,240	0,179
25,0	0,348	11,2	0,084	0,249	0,160
28,0	0,311	10,1	0,075	0,258	0,138
34,0	0,256	9,0	0,066	0,267	0,117
370°C	$p'_{CO} = 0,065$				
12,0	0,713	19,5	0,162	0,171	0,401
15,0	0,574	17,9	0,146	0,187	0,339
18,0	0,477	15,9	0,126	0,207	0,272
21,0	0,41	14,6	0,114	0,219	0,239
22,5	0,382	13,9	0,108	0,225	0,220
24,0	0,356	13,2	0,102	0,231	0,204
27,0	0,316	12,4	0,094	0,239	0,185
34,0	0,252	10,1	0,075	0,258	0,142
380°C	$p'_{CO} = 0,068$				
12,0	0,705	21,1	0,178	0,155	0,480
15,0	0,562	19,4	0,160	0,173	0,398
17,5	0,482	17,9	0,146	0,187	0,344
20,0	0,424	16,2	0,129	0,204	0,305
23,0	0,368	15,6	0,123	0,210	0,270
26,7	0,308	13,7	0,106	0,227	0,22o
29,0	0,290	13,4	0,103	0,230	0,211
34,0	0,247	12,0	0,091	0,242	0,180

K II

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
390°C	$p'_{CO} = 0,071$				
15,0	0,553	20,3	0,170	0,163	0,452
17,0	0,488	19,4	0,161	0,172	0,411
20,0	0,416	18,0	0,146	0,187	0,350
23,0	0,362	16,9	0,136	0,197	0,317
25,5	0,325	15,8	0,125	0,208	0,280
27,0	0,307	15,3	0,120	0,213	0,263
34,0	0,245	13,4	0,103	0,230	0,214
400°C	$p'_{CO} = 0,074$				
15,0	0,547	21,7	0,185	0,148	0,542
18,0	0,457	20,5	0,172	0,161	0,469
21,0	0,392	19,2	0,159	0,174	0,410
22,5	0,365	18,9	0,156	0,177	0,380
24,0	0,341	17,9	0,146	0,187	0,358
26,5	0,310	17,2	0,139	0,194	0,331
28,0	0,292	16,6	0,133	0,200	0,310
34,0	0,242	15,4	0,121	0,212	0,270

T a b . 3

K III

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
320°C	$p'_{CO} = 0,051$				
12,8	0,40	2,4	0,016	0,317	0,024
15,4	0,33	2,2	0,015	0,318	0,022
17,0	0,30	2,1	0,014	0,319	0,021
20,6	0,25	1,9	0,013	0,320	0,018
23,0	0,22	1,7	0,012	0,321	0,016
24,7	0,20	1,5	0,010	0,323	0,014
29,4	0,15	1,3	0,009	0,324	0,012
36,6	0,14	1,0	0,007	0,326	0,009
330°C	$p'_{CO} = 0,054$				
10,7	0,47	3,9	0,027	0,306	0,042
13,3	0,39	3,6	0,025	0,308	0,038
17,0	0,30	3,0	0,021	0,312	0,033
21,1	0,24	2,3	0,016	0,317	0,023
23,6	0,21	2,1	0,014	0,319	0,021
25,1	0,20	1,9	0,013	0,320	0,020
29,8	0,17	1,6	0,011	0,322	0,016
35,5	0,14	1,5	0,010	0,323	0,014
340°C	$p'_{CO} = 0,0565$				
10,0	0,50	6,8	0,049	0,284	0,064
13,3	0,37	4,8	0,034	0,299	0,054
16,2	0,31	3,9	0,027	0,306	0,044
18,6	0,27	3,3	0,023	0,310	0,037
21,1	0,23	3,1	0,021	0,312	0,033
25,1	0,20	2,6	0,018	0,315	0,028
29,4	0,17	2,3	0,016	0,317	0,024
36,6	0,14	2,1	0,014	0,319	0,021

K III

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
350°C	$p'_{CO} = 0,059$				
10,0	0,49	7,9	0,057	0,276	0,098
11,5	0,42	7,0	0,050	0,283	0,086
13,4	0,36	6,4	0,046	0,287	0,078
18,5	0,26	4,6	0,032	0,301	0,052
20,6	0,24	4,3	0,030	0,303	0,050
23,5	0,21	4,2	0,029	0,304	0,042
26,0	0,19	3,9	0,027	0,306	0,040
30,0	0,16	2,9	0,020	0,313	0,033
36,0	0,13	2,3	0,018	0,315	0,027
360°C	$p'_{CO} = 0,062$				
10,7	0,45	9,5	0,071	0,262	0,130
13,3	0,36	8,3	0,061	0,272	0,108
15,6	0,31	7,5	0,054	0,279	0,096
17,0	0,28	6,8	0,049	0,284	0,086
20,6	0,23	5,8	0,041	0,292	0,071
23,5	0,20	5,3	0,037	0,296	0,064
26,0	0,18	4,7	0,033	0,300	0,056
29,6	0,16	4,3	0,030	0,303	0,049
35,5	0,14	4,0	0,028	0,305	0,045
370°C	$p'_{CO} = 0,065$				
10,7	0,44	12,1	0,092	0,241	0,179
13,0	0,36	10,4	0,077	0,256	0,150
16,2	0,30	9,2	0,068	0,265	0,124
18,4	0,26	8,1	0,059	0,274	0,107
20,6	0,23	7,2	0,052	0,281	0,093
25,1	0,19	6,4	0,046	0,287	0,080
29,6	0,16	5,5	0,039	0,294	0,066
35,5	0,13	4,8	0,034	0,299	0,056

K III

u [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	τ [s]	a [cm^3]	p_{CO_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\lg \frac{p_{o_{CO}} - p'_{CO}}{p_{CO} - p'_{CO}}$
380°C	p'_{CO} = 0,068				
10,7	0,43	14,6	0,117	0,216	0,251
13,0	0,36	13,5	0,104	0,229	0,214
16,2	0,29	11,7	0,088	0,245	0,175
18,5	0,25	10,3	0,078	0,255	0,150
21,1	0,22	9,7	0,072	0,261	0,136
26,0	0,18	8,1	0,059	0,274	0,109
30,0	0,16	7,6	0,055	0,278	0,099
36,6	0,13	6,2	0,044	0,289	0,080
390°C	p'_{CO} = 0,071				
10,7	0,43	17,5	0,141	0,192	0,332
13,3	0,35	15,8	0,125	0,208	0,280
15,4	0,30	14,6	0,114	0,219	0,247
17,0	0,27	13,5	0,104	0,229	0,219
21,1	0,22	11,7	0,088	0,245	0,181
23,6	0,20	11,2	0,084	0,249	0,165
26,0	0,18	10,8	0,080	0,253	0,152
30,0	0,15	9,o	0,066	0,267	0,126
36,6	0,13	8,3	0,060	0,273	0,113
400°C	p'_{CO} = 0,074				
10,8	0,43	19,7	0,163	0,170	0,431
13,0	0,32	18,3	0,149	0,184	0,332
16,2	0,28	16,2	0,129	0,204	0,297
18,5	0,25	15,2	0,119	0,214	0,265
20,6	0,22	14,0	0,108	0,224	0,235
23,5	0,19	12,7	0,097	0,236	0,201
26,0	0,17	12,1	0,092	0,241	0,187
30,0	0,15	11,1	0,083	0,250	0,164
36,5	0,12	9,3	0,068	0,265	0,132

ANHANG III

Fehlerabschätzung

In der folgenden Fehlerbetrachtung werden die relativen Fehler, mit denen die experimentell bestimmten Größen (L, V_K, k_v, k_{eff}, η und D_{eff}) behaftet sind, ermittelt.

Die Auswertung erfolgt mit den bekannten Formeln der Fehler- und Ausgleichsrechnung.

Für den Mittelwert einer n mal bestimmten Meßgröße gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + ... + x_n)$$

n = Anzahl der Meßwerte

$x_1..x_n$ = Einzelmeßwerte

Die Präzision der Messung ergibt sich aus der Standardabweichung :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes beträgt :

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$

Die Berechnung der Fehlerfortpflanzung einer Funktion $F = x^l \cdot x^m \cdot x^n$ erfolgt über das totale Differential :

$$d F = \frac{\delta F}{\delta x} \cdot dx + \frac{\delta F}{\delta y} \cdot dy + \frac{\delta F}{\delta z} \cdot dz$$

In guter Näherung gilt für den relativen Fehler :

$$\frac{\Delta F}{F} = l \frac{\Delta x}{x} + m \frac{\Delta y}{y} + n \frac{\Delta z}{z}$$

1. Fehlerabschätzung beim N_2O - Zerfall an NiO - Preß-katalysatoren

a) Der relative Fehler für die Halbwertszeit τ bzw. für die RG - Konstante k beträgt :

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\Delta k}{k} \lessapprox 0{,}5 \ \%$$

(τ u. k : Anhang I; Tab. 1a-1g und
Anhang I; Tab. 2a-2g)

b) Relativer Fehler der Katalysatorgröße :

Länge L : $\frac{\Delta L}{L} \lessapprox 0{,}2 \ \%$

Durchmesser: $\frac{\Delta d}{d} \lessapprox 0{,}2 \ \%$

Volumen V_K : $\frac{\Delta V_K}{V_K} \approx 2 \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta L}{L} \lessapprox 0{,}6 \ \%$

(L, d u. V_K : Anhang I; Tab. 1a-1g u. 2a-2g)

c) Relativer Fehler von k_v und k_{eff} :

$$\frac{\Delta k_v}{k_v} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta V_K}{V_K} \lessapprox 1{,}1\ \%$$

(k_{eff} : in Anhang I; Tab. 1a- 1g;
k_v : " " I; Tab. 2a- 2g)

d) Relativer Fehler des Nutzungsgrades :

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta k_{eff}}{k_{eff}} + \frac{\Delta k_v}{k_v} \lessapprox 2{,}2\ \%$$

(η - Werte in Abb. 12)

Korrektur durch Ausgleichsgerade (mittlerer Fehler des Mittelwertes) ergibt :

$$\frac{\Delta \bar{\eta}}{\bar{\eta}} \lessapprox 0{,}5\ \%$$

($\bar{\eta}$: Anhang I; Tab. 4a - 4d)

e) Relativer Fehler des effektiven Diffusionskoeffizienten :

$$\frac{\Delta D_{eff}}{D_{eff}} = 2\,\frac{\Delta \bar{\eta}}{\bar{\eta}} + 2\,\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta k_v}{k_v} \lessapprox 3\ \%$$

(D_{eff} : Tab. 1)

2. Fehlerabschätzung bei der Wassergaskonvertierung an Braunoxid

a) Relativer Fehler der RG - Konstanten :

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta\{\%/p\}}{\{\%/p\}} + \frac{\Delta \tau}{\tau} \lessapprox 1{,}5 \ \%$$

(Anhang II; Tab. 1, 2 u. 3)

b) Katalysatorgröße :

Länge L : $\frac{\Delta L}{L} \lessapprox 0{,}2 \ \%$

Durchmesser d: $\frac{\Delta d}{d} \lessapprox 0{,}2 \ \%$

Volumen V_K : $\frac{\Delta V}{V} = 2\frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta L}{L} \lessapprox 0{,}6 \ \%$

(V_K : Kap. 3.2.1)

c) Relativer Fehler für k_v und k_{eff} :

$$\frac{\Delta k_v}{k_v} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta V_K}{V_K} \lessapprox 2{,}1 \ \%$$

(k_v u. k_{eff} : Abb. 22)

d) Relativer Fehler des Nutzungsgrades :

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta V_K}{V_K} \lessapprox 4{,}2 \ \%$$

(η : Abb. 23)

Korrektur durch Ausgleichsgerade ($\lg\eta$ /1/T) ergibt $\approx$ mittleren Fehler des Mittelwertes :

$$\frac{\Delta \bar{\eta}}{\bar{\eta}} \lessapprox 1{,}0 \ \%$$

e) Relativer Fehler des effektiven Diffusionskoeffizienten :

$$\frac{\Delta D_{eff}}{D_{eff}} = 2 \frac{\Delta \bar{\eta}}{\bar{\eta}} + 2\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta k_v}{k_v} \lessapprox 5 \ \%$$

(D_{eff} : Abb. 25)

7 LITERATURVERZEICHNIS

1) RIENÄCKER, G. u. G. HORN
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 828

2) DAMKÖHLER, G.
Der Chemie-Ingenieur, Bd. III, S.430, Leipzig 1937

3) THIELE, E.W.
Ind. Engng. Chem. 31 (1939) 916

4) ZELDOWITSCH, J.B.
Acta physica chim. USSR 10 (1939) 583

5) WAGNER, C.
Z. physik. Chem., Abt.A 193 (1943/44) 1

6) WICKE, E. u. W. BRÖTZ
Chemie-Ing.-Techn. 21 (1949) 219

7) FRANK-KAMENENTSKII, D.A.
Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics, Princeton 1955

8) WHEELER, A.
Advances in Catalysis, Bd.III, S.249 New York 1951

9) WICKE, E.
Z. Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 60 (1956)774

10) ARIS, R.
Chem.Engng.Sci. 6 (1957) 262

11) SCOTT, D.S.
Canad.J.chem.Engng. 40 (1962) 173

12) MENOLD, R.
Chemie-Ing.-Techn. 34 (1962) 769

13) KNUDSEN, Chr.W., G.W. ROBERTS u. Ch.N. SATTERFIELD
Ind.Engng.Chem., Fundamentals 5 (1966) 317, 325

14) SCHNEIDER, P. u. P. MITSCHKA
Collect.czechoslov.chem.Commun. 31 (1966) 1205

15) PETERSEN, E.E.
Chemical Reaction Analysis, Prentice-Hall 1965

16) BELOGONOW, K.N. u. B.I. POPOW
J.physik.Chem. [russ.] 29 (1955) 1187

17) HUGO, P.
Chem.Engng.Sci. 20 (1965) 385

18) SCHILSON, R.E. u. N.R. AMUNDSON
Chem.Engng.Sci. 13 (1961) 226

19) WICKE, E. u. R. KALLENBACH
Kolloid-Z. 97 (1941) 135

20) KRASUK, J.H. u. J.M. SMITH
Fundamentals 4 (1965) 102

21) WEEKMAN, V.W. u. R.L. GORRING
J.Catalysis 4 (1965) 260

22) WAKAO, N., S. OTAMI u. J.M. SMITH
Amer.Inst.Chem.Engrs.J. 11 (1965) 446

23) WEEKMAN, V.W.
J.Catalysis 5 (1966) 44

24) BUTT, J.B.
Amer.Inst.Chem.Engrs.J. 9 (1963) 707

25) CARBERRY, J.J.
Amer.Inst.Chem.Engrs.J. 8 (1962) 557

26) WAKAO, N. u. J.M. SMITH
Ind.Engng.Chem., Fundamentals 3 (1964) 123

27) MONTARNAL, R.
Bull.Soc.chim.France 1965 , 2019

28) TINKLER, J.D. u. A.B. METZNER
Ind.Engng.Chem. 53 (1961) 663

29) PETERSEN, E.E.
Chem.Engng.Sci. 20 (1965) 587

30) SCHNEIDER, P. u. P. MITSCHKA
Collect.ezechoslov.chem.Commun. 30 (1965) 146

31) SCHNEIDER, P. u. P. MITSCHKA
Chem.Engng.Sci. 21 (1966) 455

32) WEISZ, P.B. u. C.D. PRATER
Advances in Catalysis 6 (1954) 143

33) FEJES, P. u. D. KALLO
Acta chim.Acad.Sci.hung. 39 (1963) 213

34) OESTERGAARD, K.
Acta chem.scand. 15 (1961) 2037

35) CARBERRY, J.J.
Chem.Engng.Sci. 17 (1962) 675

36) BUTT, J.B.
Chem.Engng.Sci. 21 (1966) 275

37) CARBERRY, J.J. u. R.L. GORRING
J.Catalysis 5 (1966) 529

38) CARMAN, P.C.
Proc.Roy.Soc. London , Ser.A 203 (1950) 55;
Proc.Roy.Soc. London , Ser.A 211 (1952) 526

39) HAUL, W.
Z.physik.Chem. [N.F.] 1 (1954) 153

40) HOOGSCHAGEN, J.
Ind.Engng.Chem. 47 (1955) 906

41) SCHWAB, G.-M. u. H. ZORN
Z.physik.Chem., Abt. B 32 (1936) 169

42) RAO, M.R. u. J.M. SMITH
Amer.Inst.Chem.Engrs.J. 9 (1963) 485

43) CORRIGAN, T.C., J.C. GARVER, H.F. RASE u. R.S. KIRK
Chem.Engng.Progr. 49 (1953) 603

44) TOPCHIEVA, K.V., T.V. ANTIPINA u. L.H. SHIEN
Actes intern.Congr.Catalyze II, Paris 1960; 2, 1955

45) NOLLER, H., E. HANTKE u. G.-M. SCHWAB
Z.physik.Chem. [N.F.] 36 (1963) 103

46) NOLLER, H. u. G.-M. SCHWAB
Z.physik,Chem. [N.F.] 37 (1963) 63

47) BARNETT, L.G., R.E.C. WEAVER u. M.M. GILKESON
Amer.Inst.Chem.Engrs.J. 7 (1961) 211

48) SWEGLER, E.W. u. P.B. WEISZ
Advances in Catalysis 6 (1954) 175

49) BOKHOVEN, C. u. W. VAN RAAYEN
J.physik.Chem. 58 (1954) 471

50) PETERS, C. u. R. KRABETZ
Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 60 (1956)859

51) SHISHKOVA, V.N., I.P. SIDEROW u. M.I. TEMKIN
Trudy Gosudarst.Nauch.-Issledovatel.i. Proekt.Inst..
Azot.Prom. 1957, 62 [russ.]

52) KASAOKA, S, Y. FUJII, Y. MORIKAMA, T. IMURA u. T. YANO
Kagaku Kogaku 26 (1962) 556

53) MARS, P. u. D.W. VAN KREWELEN
Chem.Engng.Sci.Spec.Suppl. 3 (1954) 41

54) SCHYTIL, F. u. H. Schwalb
Chem.Engng.Sci. 14 (1961) 367

55) ADLER, H.
Promotionsarbeit (Zürich 1962)

56) BOKHOVEN, C. u. J. HOOGSCHAGEN
J.chem.Physics 21 (1953) 159

57) BORTOLONI, P.
Chem.Engng.Sci. 9 (1958) 135

58) MARS, P.
Chem.Engng.Sci. 14 (1961) 375

59) UMEMURA, S.
Shokubai [Tokyo] 4 (1962) 223

60) PARATELLA, A. u. G.B. GUARISE
Chem.Ind. [Milano] 48 (1966) 356

61) ATROSHENKO, V.I., B.A. ZHIDKOV u. A.P. ZASORIN
Kinetika i Kataliz 3 (1962) 605 [russ.]

62) MAGYAR, M., P. SZOLCSANYI, O. SZABADKA u. L. TOLL
Veszpremi Vegyip.Eyet.Kozlemen 5 (1961) 5

63) BELOGONOW, K.N. u. B.I. POPOW
J.physik.Chem. [russ.] 29 (1955) 1383

64) HAUFFE, K., R. GLANG u. H.-J. ENGELL
Z.physik.Chem., Abt. A 201 (1952) 223

65) GAY, I.D. u. F.C. TOMKINS
Proc.Roy.Soc. [London], Ser.A 293 (1966) 19

66) KUCHYNKA, K.
Collect.czechoslov.chem.Commun. 30 (1965) 613

67) WINTER, E.R.S.
Discuss.Faraday Soc. 28 (1959) 183

68) HAHN, O.
Z.physik.Chem. 44 (1903) 513

69) NEUMANN, B. u. G. KÖHLER
Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 34 (1928) 218

70) MAURER, E. u. W. BISCHOF
Z.anorg.allg.Chem. 178 (1929) 371

71) MEYER, G. u. F.E.C. SCHEFFER
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 57 (1929) 371

72) SCHMAHL, N.G.
Z.physik.Chem.[N.F.] 42 (1964) 13

73) ROIJTER, W.A.
J.Angew.Chem. [russ.] 18 (1945) 439

74) SAKSIN, W.F.
Untersuchungen über die Reaktionskinetik der CO-Konvertierung, Moskau 1948 [russ.]

75) POPOW, B.I.
J.physik.Chem. [russ.] 31 (1957) 1033

76) TEMKIN, M.I. u. N.W. KULKOWA
J.physik.Chem. [russ.] 23 (1949) 695

77) RIENÄCKER, G. u. H. HEINZE
J.prakt.Chem.[4] 6 (1958) 315

78) ATWOOD, K. M.R. ARNOLD u. E.G. APPEL
Ind.Engng.Chem. 22 (1930) 1091

79) IWANOWSKIJ, F.P.
J.chem.Ind. [russ.] 14 (1937) 567

80) EMMETT, P.H. u. S. BRUNAUER
J.Amer.chem.Soc. 56 (1934) 35; 57 (1935) 1754;
59 (1937) 1553; 59 (1937) 2682

81) BRUNAUER, S., P.H. EMMETT u. E. TELLER
J.Amer.chem.Soc. 60 (1938) 309

82) LIVINGSTON, H.K.
J.Colloid Sci. 4 (1949) 447

83) BRUNAUER, S.
The Adsorption of Gases and Vapors, Vol I,
Princeton 1945

84) KUBELKA, P.
Kolloid-Z. 55 (1931) 129

85) ZSIGMONDY, R.
Z.anorg.allg.Chem. 71 (1911) 356

86) KELVIN (W. THOMSON)
Philos.Mag. [4] 42 (1871) 448

87) MC BAIN, J.W.
J.Amer.chem.Soc. 57 (1935) 699

88) BRÖTZ, W. u. H. SPENGLER
Brennstoff-Chem. 31 (1950) 97

89) BRÖTZ, W.
Persönliche Mitteilung

90) GREBER, W.
J.prakt. Chem. [4] 1 (1954) 98

91) BRENSCHEDE, W.
Z.physik. Chem., Abt. A 178 (1937) 74

92) D'ANS / LAX
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. I 1967

93) UNGER, S.
Wiss. Z. Universität Rostock 2 (2) 81

94) WENCKE, K. u. G. RIENÄCKER
Chem.Techn. 6 (1954) 577

95) HEISE, K.
Persönliche Mitteilung

96) HAWKINS, W.P.
J.Amer.chem.Soc. 43 (1921) 1784

97) LANDOLT/BÖRNSTEIN
Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie und Geophysik, H.W., 1.- 2.- u. 3. E.-Bd.

98) Handbook of Chemistry and Physics
46. Auflg. 1965

LEBENSLAUF

G e r h a r d t H o r n

Geboren am 8.4.1931	**in Dubkowitz/CSSR**
Eltern :	**Josef Horn, Landwirt** **Frieda Horn, geb. Gotthart**
1937 - 1940	**Besuch der Volksschule in Kottomirsch/CSSR**
1940 - 1945	**Besuch der Hauptschule in Lobositz/CSSR**
1946 - 1947	**Besuch der Grundschule in Schwaan/Mecklbg.**
1947 - 1950	**Besuch der Oberschule in Bützow/Mecklbg.**
28.6.1950	Abitur an der Oberschule in Bützow
1950 - 1954	Chemiestudium an der Universität Rostock
1954 - 1956	Chemiestudium und Diplomarbeit an der Humboldt - Universität zu Berlin
16.8.1956	Diplomchemiker - Hauptexamen an der Humboldt - Universität zu Berlin
1956 - 1960	Wissenschaftlicher Assistent an der Humboldt - Universität zu Berlin; Durchführung der Dissertation
1965 - 1968	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität des Saarlandes; Vollendung der Dissertation

FOTODRUCK+KOPIE
TELEFON 25289
Saarbrücken - Kaiserstr. 15